МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало

НИТКОПОДІБНІ КРИСТАЛИ КРЕМНІЮ І ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КРЕМНІЙ-ГЕРМАНІЙ В МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

Монографія

Львів
"Тріада плюс"
2016

УДК 678.84
ББК 32.844.2
Д 76

Рецензенти:

Павлик Б.В., *доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка*

Когут І.Т., *доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника*

Рекомендувала Вчена рада
Національного університету "Львівська політехніка"
(протокол №27 від 25 жовтня 2016 р.)

Д 76 **Дружинін А.О.**

Ниткоподібні кристали кремнію і твердого розчину кремній-германій в мікро- та наноелектроніці : монографія / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало. – Львів : "Тріада плюс", 2016. – 264 с.

ISBN 978-966-486-208-7

Узагальнено експериментальні та теоретичні результати дослідження особливостей низькотемпературних характеристик легованих напівпровідникових мікрокристалів з концентрацією домішки в околі переходу метал-діелектрик, що можна використати для створення високочутливих сенсорів фізичних величин, дієздатних за низьких температур. Проаналізовано вплив технологічних чинників на структуру ниткоподібних мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$, отриманих методом хімічного парового осадження у закритій та відкритій системах. Подано конструктивні особливості та наведено технічні характеристики сенсорів фізичних величин (у тому числі деформації, тиску, температури і різниці температур, магнітного поля і температури тощо), а також термо- і фото- електричних перетворювачів з використанням ниткоподібних нанокристалів на основі кремнію.

Призначено для наукових, інженерно-технічних працівників та студентів, які навчаються за напрямом "Мікро- і наносистемна техніка", а також широкого загалу спеціалістів у галузі твердотільної електроніки.

УДК 678.84
ББК 32.844.2

ISBN 978-966-486-208-7

© А.О. Дружинін, І.П. Островський,
Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало, 2016

ЗМІСТ

Вступ..... 7

Розділ 1. Стан проблеми щодо вирощування ниткоподібних мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$..... 10

1.1. Аспекти методів отримання мікро- та нанокристалів на основі напівпровідникових матеріалів 10

1.1.1. Особливості механізму росту пара–рідина–кристал 11

1.1.2. Узагальнені підходи до технології отримання мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ методом хімічного парового осадження 16

1.2. Методика вирощування ниткоподібних нанокристалів Si у відкритій системі методом хімічного парвого осадження (CVD)..... 22

1.3. Методика вирощування мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній ситемі 27

1.4. Особливості вирощування нанорозмірних кристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ у відкритій системі 34

1.4.1. Аналіз кінетики радіального росту НК за ПРК механізмом 43

1.4.2. Аналіз росту полікристалічного буферного шару 46

1.5. Особливості вирощування нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ у закритій системі 47

1.5.1. Аналіз кінетики аксіального росту НК за ПРК механізмом..... 54

1.5.2. Аналіз експериментів з вирощування ниткопододібних нанокристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ у відкритій та закритій системах 56

1.6. Аналіз однорідності НК $Si_{1-x}Ge_x$ за складом твердого розчину та впливу вмісту германію на їх параметри 57

1.7. Вибір легуючої домішки під час вирощування НК $Si_{1-x}Ge_x$..... 59

Розділ 2. Кристалічна структура і розмірні ефекти в ниткоподібних кристалах Si та SiGe 65

2.1. Кристалічна структура ниткоподібних кристалів 65

2.1.1. Дослідження структури нанопористої оболонки субмікронних ниткоподібних кристалів кремнію 68

2.2. Дослідження елементного складу ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$ 73

2.2.1. Дослідження елементного складу поверхні ниткоподібних кристалів Si методом Оже-електронної спектроскопії 73

2.2.2. Дослідження спектрів ЕПР субмікронних ниткоподібних кристалів кремнію 75

2.2.3. Дослідження елементного складу ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$ методами мікрозондового аналізу та іонної мас-спектроскопії 77

2.3. Дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si та SiGe 79

2.3.1. Розмірні залежності магнітної сприйнятливості НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$ 80

2.3.2. Аналіз нелінійностей польової залежності магнітної сприйнятливості НК 89

2.4. Температурна залежність магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів 92

Розділ 3. Дослідження імпедансних характеристик та визначення механізму транспорту носіїв заряду в ниткоподібних кристалах Si та SiGe в околі переходу метал–діелектрик 99

3.1. Методика створення електричних контактів до НК Si та SiGe *p*–типу провідності та дослідження їх електрофізичних характеристик 99

3.2. Електричні характеристики НК Si та SiGe в околі переходу метал–діелектрик на постійному струмі 104

3.3. Методика проведення вимірювання електропровідності НК Si та SiGe на змінному струмі за низьких температур 111
3.4. Імпедансні характеристики НК Si та SiGe в області переходу метал–діелектрик на змінному струмі 114
3.5. Вплив деформації на імпедансні характеристики НК Si *p*–типу провідності 123
3.6. Аналіз параметрів стрибкової провідності НК Si *p*–типу провідності 134

Розділ 4. Дослідження магнетоопору та магнетної сприйнятливості ниткоподібних кристалів кремнію за низьких температур 140
4.1. Магнетоопір НК Si *p*–типу провідності в околі переходу метал–діелектрик 140
4.2. Особливості від'ємного магнетоопору в ниткоподібних кристалах кремнію 146
4.3. Магнітна сприйнятливість та намагніченість НК Si за низьких температур 151
4.4. Розрахунок параметрів стрибкової провідності НК Si в області низьких температур 156

Розділ 5. Термо- та фотоелектричні властивості ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$ 163
5.1. Особливості характеристик напівпровідникових нанокристалів 163
5.1.1. Особливості використання нанокристалів у термоелектриці 164
5.2. Методика дослідження коефіцієнта термоЕРС НК $Si_{1-x}Ge_x$ 167
5.3. Методика дослідження теплопровідності НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ методом 3ω 173
5.4. Дослідження теплопровідності ниткоподібних кристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ 175
5.5. Аналіз вкладу явища фононного захоплення у термоелектричні характеристики НК $Si_{1-x}Ge_x$ 180

5.6. Дослідження фотоелектричних властивостей НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$ 188

Розділ 6. Ниткоподібні кристали Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ в мікро- і наноелектроніці 192

6.1. Характеристики ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності як чутливих елементів сенсорів деформації 192

6.2. Використання сенсорів деформації на основі ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності у вимірювальній системі діагностування трубопроводів 198

6.3. Створення напівпровідникових реактивних елементів на соснові ниткоподібних кристалів 204

6.3.1. Створення індуктивних елементів на основі ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності 204

6.3.2. Створення ємнісних елементів на основі ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності 208

6.4. Створення сенсорів теплових величин на основі нанокристалів 211

6.4.1. Сенсори теплових величин на основі ниткоподібних кристалів 211

6.4.2. Використання ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ для створення сенсора температури та різниці температур 215

6.4.3. Використання ниткоподібних мікро- та нанокристалів для створення сенсорів магнітного поля і температури 221

6.5. Використання нанокристалів у фотоелектричних перетворювачах ... 224

6.5.1. Використання масивів ниткоподібних нанокристалів Si для створення антивідбивного покриття фотоелектричних перетворювачів 229

Список літератури 235

ВСТУП

Прогрес мікро- та наноелектроніки вимагає розроблення та застосування у галузі науки і техніки сучасних прецизійних приладів, зокрема сенсорів фізичних величин та різноманітних перетворювачів, що, своєю чергою, спонукає науковців до використання нових матеріалів та дослідження їх властивостей. У цьому відношенні при створенні чутливих елементів сенсорів широкого використання набули ниткоподібні кристали (НК), які є ідеальними модельними об’єктами для фізичних досліджень, оскільки дають змогу змінювати як досконаліть структури, так і властивості матеріалу. Наприклад, унікальна геометрія НК порушила питання про механізми їх утворення й разом з тим стимулювала дослідження механізмів і кінетики одновимірного росту кристалів. Сьогодні нанорозмірні НК, або нанодротини (НД), завдяки своїм розмірам, формі й властивостям все частіше розглядають як фундаментальні “цеглини” для реалізації нових класів приладів та систем наноелектроніки. Зокрема, на основі НД створюють польові та гетеробіполярні транзистори, тунельні діоди, однофотонні випромінювачі, одноелектронні транзистори, світловипромінювальні пристрої із наднизьким енергоспоживанням, різноманітні сенсори фізичних величин, зонди для атомно-силових мікроскопів, автоемісійні катоди. А віднедавна НД отримали ще один не менш актуальний напрям використання – альтернативні джерела енергії. Так, на основі маисвів НД створюють наногенератори, термо- та фотоелектричні перетворювачі тощо.

Найбільш вивченими з фізичного погляду є НК Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$, що зумовлено простотою їх виготовлення та широким спектром практичного застосування, зокрема у сенсорах тиску, магнітного поля, температури тощо. Так, відомо, що у НК твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ за низьких температур спостерігається значний магнетоопір, завдяки чому їх використовують як чутливі елементи сенсорів магнітного поля. На цей час

існує достатня кількість теоретичних та експериментальних робіт по вивченню характера магнетоопору НК твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД). Однак, такі дослідження проводили для товстих кристалів діаметром порядку 30–50 мкм. Своєю чергою, механізми перенесення носіїв заряду у нанорозмірних НК Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ недостатньо досліджено у широкому інтервалі температур та сильних магнітних полях, зокрема, унаслідок складності створення омічних контактів.

Оскільки унікальні транспортні, електричні, оптичні та інші характеристики ниткоподібних мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ визначаються їх розміром та морфологією, то актуальними є дослідження технологічних умов їх вирощування, вивчення кінетики утворення, а також дослідження їх електрофізичних властивостей. Це, своєю чергою, дозволить моделювати різні умови для перевірки та розширення існуючих уявлень про фізичну природу багатьох процесів у твердих тілах, і як наслідок, розробити концепцію створення нових сучасних приладів із наперед заданими та прогнозованими характеристиками.

У той же час для задоволення постійно зростаючих потреб сучасної техніки потрібні високочутливі швидкодіючі мініатюрні сенсори, дієздатні в складних умовах експлуатації: в різних температурних інтервалах, зокрема за кріогенних температур та в сильних магнітних полях. Для таких цілей чільне місце посідають ниткоподібні кристали, оскільки дають змогу в широких межах змінювати досконалість структури, моделюючи при цьому умови для перевірки та уточнення існуючих уявлень про фізичну природу багатьох процесів, що перебігають у твердих тілах.

У пропонованій книзі зроблено спробу узагальнити експериментальні та теоретичні результати дослідження особливостей низькотемпературних характеристик легованих напівпровідникових мікрокристалів з концентрацією домішки в околі ПМД, що можна використати для створення високочутливих сенсорів фізичних величин, дієздатних за низьких температур. Проведено аналіз впливу одновісної деформації на

електропровідність НК на основі кремнію у сильних магнітних полях за низьких температур на постійному і змінному струмах для з’ясування характеру домішкової провідності в цих кристалах, а також оцінки впливу зовнішніх чинників на їх провідність з метою створення на їх основі сенсорів механічних величин, індуктивних і ємнісних елементів. Наведено результати комплексного дослідження впливу деформації, магнітного поля та температури, як дестабілізуючих чинників, на електрофізичні характеристики НК кремнію з концентрацією легуючої домішки в околі переходу метал–діелектрик для їх практичного застосування в сенсорах динамічних деформації, працездатних за низьких температур, а також у реактивних елементах твердотільної електроніки. Проаналізовано вплив технологічних чинників на структуру ниткоподібних мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$, отриманих методом хімічного парового осадження у закритій та відкритій системах. Подано конструктивні особливості та наведено технічні характеристики сенсорів фізичних величин (у тому числі деформації, тиску, температури і різниці температур, магнітного поля і температури тощо), а також термо- і фотоелектричних перетворювачів з використанням ниткоподібних нанокристалів на основі кремнію.

Монографія "Ниткоподібні кристали кремнію і твердого розчину кремній-германій в мікро- та наноелектроніці" повністю охоплює низку проблемних питань, що пов'язані зі створенням пристроїв мікро- і наноелектроніки. Призначена для наукових, інженерно-технічних працівників та студентів, які навчаються за напрямом "Мікро- і наносистемна техніка", а також широкого загалу спеціалістів у галузі твердотільної електроніки.

Розділ 1
СТАН ПРОБЛЕМИ ЩОДО ВИРОЩУВАННЯ НИТКОПОДІБНИХ МІКРО- І НАНОКРИСТАЛІВ Si ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Si_{1-x}Ge_x$

Незважаючи на швидкий прогрес і значні успіхи у дослідженнях процесу вирощування ниткоподібних кристалів, залишається чимало проблем, які вимагають подальших детальних досліджень фізичних властивостей та можливостей застосування. Необхідно вирішити питання, пов'язані з впровадженням у масове виробництво, широкомасштабним виготовленням нових, оригінальних, надійних і міцних пристроїв на основі ниткоподібних кристалів, формування нанокристалів безпосередньо у необхідній локації.

У розділі представлено огляд найбільш використовуваних технологічних методів вирощування напівпровідникових ниткоподібних кристалів. Окрему увагу приділено методу хімічного парового осадження, який дозволяє отримати регулярні нанорозміріні НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$. Розглянуто особливості нанодротів та їх використання у приладах.

1.1. Аспекти методів отримання мікро- та нанокристалів на основі напівпровідникових матеріалів

Кремнієві ниткоподібні кристали (НК) є квазіодновимірним кристалічним матеріалом з тетраедричною структурою зв'язку [1]. Завдяки малим розмірам, унікальній формі і великим значенням відношення поверхні до об'єму, в них проявляються квантово-розмірні ефекти, які істотно змінюють електричні, оптичні, механічні та хімічні властивості. Тому зараз спостерігається зростання зацікавленості до цих НК, оскільки вони є визначальними конструктивними блоками для розвитку нанотехнологій.

Доступність НК компонентів як *n*- так і *p*-типу провідності уможливить створення комплементарних логічних пристроїв, які забезпечать більші швидкості комутації та менше споживання енергії, ніж уніполярні пристрої

[2]. НК можуть застосовуватися як окремі пристрої [3], так і як з'єднувальні елементи. Зокрема ниткоподібні нанокристали кремнію викликають особливий інтерес завдяки чільному місцю кремнію в напівпровідниковій індустрії, яка дозволяє використовувати існуючу технологічну базу для виробництва кремнієвих НК.

Особливо важливим і актуальним є пошук дешевих методів виготовлення НК та дослідження електричного перенесення у них. Важливим технологічним завданням є вирощування НК із заданими розмірами і густиною та інтеграція їх у приладні структури контрольованим чином. Крім того, практичний інтерес становить формування гетероструктур у одновимірних наноструктурах (НК), оскільки вони можуть використовуватись як ефективні джерела світла (світлодіоди, лазери) та високодобротні термоелектрики [4], польові транзистори, багатофункціональні сенсори та датчики [5–7].

На цей час існує багато методів вирощування НК з різних матеріалів, зокрема молекулярно-променева епітаксія, лазерна абляція, ріст із розчину, хімічне парове осадження та ін. У більшості випадків використовується активація поверхні частинками (краплями) металевого каталізатора росту згідно механізму пара–рідина–кристал (ПРК), який детальніше розглянуто далі.

1.1.1. Особливості механізму росту пара–рідина–кристал

Як уже зазначалось, найбільш поширеним механізмом вирощування ниткоподібних кристалів є механізм ПРК, запропонований Ваґнером та Еллісом у 1964 р. В літературі цей ростовий механізм відомий як каталітичний ріст [8, 9]. Суть методу у наступному. Якщо на монокристалічній підкладці, наприклад (111) Si, розмістити часточку золота, то за нагрівання до температур вище евтектичної, вона сплавиться з підкладкою і утворить краплю розчину кремнію в золоті (рис. 1.1). Пропускаючи над цією системою за високих температур парогазову суміш,

наприклад $SiCl_4+H_2$, можна забезпечити умови (порівняно низькі температури), за яких розкладання сполуки відбувалося б переважно на поверхні краплі розплаву. Розчин стане пересиченим, на його межі з кристалічною підкладкою почне виділятися Si, а крапля підніметься. У міру піднесення краплі над підкладкою під нею буде рости кристалічний стовпчик, епітаксійно продовжуючи решітку підкладки. Ріст відбувається тільки на ділянці, зародженій рідинною фазою, а діаметр зростаючого кристала визначається діаметром краплі. Як правило, процес осадження проводять за температур на 100 – 200 °С нижчих від звичайної температури епітаксійного осадження речовини.

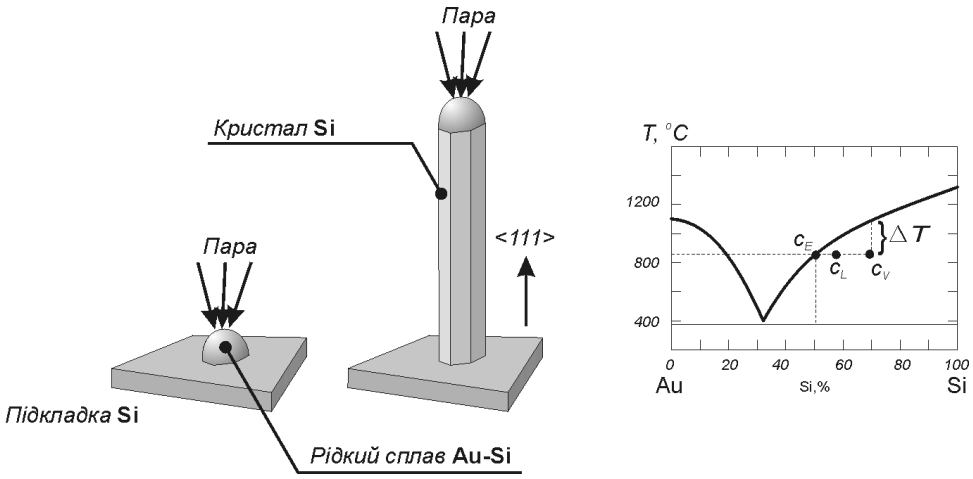


Рис. 1.1. Схема росту кремнієвого НК за ПРК-механізмом []

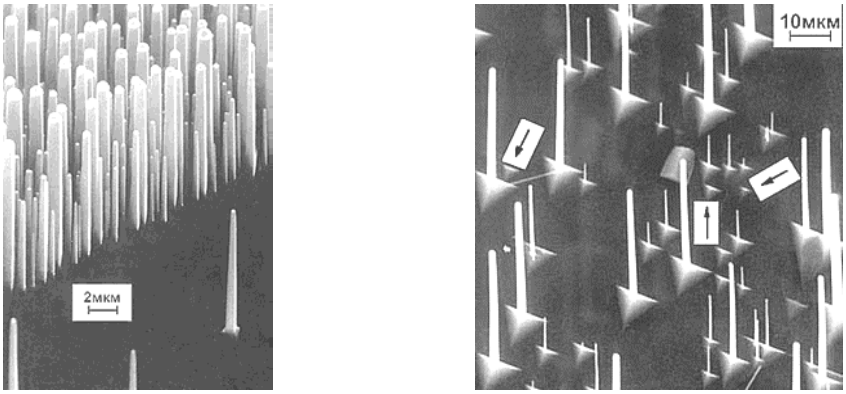


Рис. 1.2. Регулярні масиви НК Si, вирощених методом ПРК [4]

Ця технологія дозволяє створювати окремі кристалічні НК напівпровідникових чи металевих матеріалів з повним контролем зародкоутворення і діаметра попередньо сформованих крапель каталізатора

[10]. Ріст на спеціально приготованих однорідних і впорядкованих масивах крапель дозволяє сформувати регулярні ансамблі НК однакового радіуса, довжини та форми. Приклади регулярних НК зображено на рис. 1.2.

Механізм ПРК в сучасних епітаксійних технологіях має наступні особливості: під час росту НК вирішальними є сили поверхневого натягу, які тим істотніші, чим тоншим росте кристал; керований ріст однаково орієнтованих НК слід проводити з використанням монокристалічних підкладок з того самого матеріалу, на найщільніше упакованій грані (для Si – це орієнтація (111)); розташування і поверхнева щільність НК визначаються структурою початкового ансамблю крапель; радіус НК за оптимальних умов росту дорівнює радіусу крапель, а довжина НК визначається умовами осадження, часом росту і радіусом; чим товстіша плівка металу-розчинника, тим більші розміри крапель. З підвищенням температури збільшуються розміри крапель, зменшується їх поверхнева щільність. Розміри крапель зменшуються зі збільшенням концентрації сполуки в паровій фазі, збільшується їх густина. Кожна крапля дає початок лише одному НК, діаметр якого приблизно дорівнює діаметру краплі; швидкість росту НК визначається діаметром зародженого кристала.

Метод молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) дозволяє отримувати досконалі напівпровідникові НК Si, а також сполуки $A^{III}B^{V}$ та $A^{II}B^{VI}$ [11–13]. На практиці МПЕ поєднується з ростовим механізмом пара–рідина–кристал (ПРК). На відміну від інших методів, МПЕ потребує забезпечення умов глибокого вакууму. Завдяки реалізації ідеально чистого ростового середовища стає можливим прецизійно контролювати процес росту НК (атомарну структуру, рівень легування, ріст гетероструктур тощо). Контроль за ростовою поверхнею здійснюється за допомогою методу дифракції високоенергетичних електронів, електронної спектроскопії та інших новітніх технологій зондування поверхні. Ріст ниткоподібних нанокристалів методом МПЕ з використанням механізму ПРК передбачає наступні кінетичні процеси: 1) адсорбцію й десорбцію на поверхні краплі; 2) дифузію адатомів у

краплю з поверхні підкладки та з бічних стінок НК; 3) зародкоутворення й пошаровий ріст кристала з пересиченого розчину в краплі; 4) ріст неактивованої поверхні; 5) зміну в часі концентрації розчину в краплі та, як наслідок, – зміну розміру краплі.

Визначальну роль у процесі росту становить дифузія адатомів з поверхні підкладки через бічні стінки кристала. МПЕ має низку переваг над іншими ростовими технологіями. Зокрема, надзвичайно глибокий вакуум сприяє зменшенню забруднення/окиснення поверхні матеріалів; низькі температура і швидкість росту запобігають взаємній дифузії в наноструктурах; високоточний контроль умов росту; оскільки всі параметри росту можуть бути точно і незалежно встановлені, властиві НК явища росту можуть вивчатись індивідуально; сумісність з іншими методами отримання тонких плівок у вакуумі (термовакуумна металізація, йонна імплантація та ін.). Недоліки методу: висока вартість обладнання та вихідних матеріалів (головний недолік методу); легування НК металом каталізатором; складність підтримання умов високого вакууму.

Суть методу лазерної абляції полягає у видаленні матеріалу з твердої поверхні при опроміненні її лазерним променем [14]. Величина поглинання лазерного випромінювання і, отже, кількість матеріалу, що видаляється одним лазерним імпульсом залежить від оптичних властивостей матеріалу та довжини хвилі лазера. Тривалість лазерних імпульсів може змінюватись у широких межах (від мілісекунд до фемтосекунд) за прецизійної контрольованості потоків, що робить лазерну абляцію придатною для наукових досліджень та промислового застосування. Крім того, лазерною абляцією можна отримати ансамбль НК безпосередньо з твердотілого джерела матеріалу. У такому ростовому процесі використовується механізм ПРК: пари кремнію генеруються лазерною абляцією мішені, надмалі наночастинки металу у великій кількості, осідаючи на каталізатор, розчиняються у розплавленому металі-каталізаторі, створюючи пересичення, що приводить до кристалізації і росту НК.

Метод з використанням лазера має унікальні переваги над іншими ростовими технологіями вирощування НК з складним хімічним складом, тому що немає значення скільки елементів залучено, необов'язкове приготування мішені (або матеріалів джерела) у кристалічній формі. Достатньо простої суміші елементів для використання як джерела матеріалу росту. Також можливий ріст НК без використання металу-каталізатора. Перевагами цього методу є висока контрольованість процесу росту, висока швидкість осадження, можливість конгруентного випаровування, багатокомпонентних мішеней. НК вирощені даним методом мають кращі оптичні властивості [15]. Недоліки: висока вартість ростового обладнання, складність технології росту, низький коефіцієнт використання матеріалу мішені.

Головними перевагами технології вирощування з розчину є високий вихід, низька вартість і простота виробництва. Ця технологія була представлена як перспективна альтернатива для масового виробництва металевих, напівпровідникових і оксидних наноматеріалів з надійним контролем форми та структури з високою відтворюваністю. Зокрема, цей метод дозволяє інтегрувати нанокристали з іншими функційними матеріалами для формування гібридних наноструктур з набором функцій і значним потенціалом для застосування в наноелектроніці та біологічних системах. Нанокристали, вирощені в такий спосіб, часто мають недосконалу кристалічність, проте НК вирощені без використання гідролітичних умов за високих температур, зазвичай значно досконаліші.

Утворення НК з розчину може відбуватися за різних механізмів росту, наприклад: рідина–рідина–кристал з металом-каталізатором; ріст самоорганізацією; анізотропний ріст кристалів за допомогою термодинамічного або кінетичного контролю [16, 17]. Багато НК, вирощених за допомогою цього методу значною мірою залежать від так званих "м'яких шаблонів", таких як поверхнево-активні речовини та органічні домішки, а також "жорстких шаблонів", наприклад анодовані алюмінієві мембрани, які

містять нанорозмірні канали, полімерні пористі мембрани і деякі спеціальні кристали, що містять наноканали. Унаслідок різниці у поверхневих енергіях, яка обумовлює анізотропний ріст кристалів, може відбуватися формування видовжених нанокристалів. Однак, різниці у поверхневих енергіях більшості матеріалів недостатньо для росту довгих НК з високою анізотропією. При додаванні поверхнево-активних речовин можна моделювати деякі поверхні нанокристалів, тобто молекули поверхнево-активних речовин селективно адсорбуються та прив'язуються до поверхонь нанокристалів, і тим самим уповільнюють ріст цих поверхонь. Цей селективний ефект (механізм лімітування) спричиняє ріст вздовж конкретних напрямків з формуванням НК. Механізм обмеження підтверджується для багатьох напівпровідникових матеріалів, таких як металеві НК, метал-оксидні та напівпровідникові. Переваги такого методу є невисока вартість виробництва; масовість і простота виробництва; ріст за низьких температур; можливість отримання регулярних ансамблів ниткоподібних кристалів. До недоліків можна віднести: низьку контрольованість поверхневої густини; мале відношення довжини НК до його діаметра; неконтрольованість процесу росту.

1.1.2. Узагальнені підходи до технології отримання мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ методом хімічного парового осадження

На цей час найширше використовуваним методом виготовлення кремнієвих НД є технологія хімічного парового осадження на основі ПРК-механізму росту [9, 10]. Цей метод використовує каталітичні часточки-крапельки металу як ініціатори росту НД. Перевагами такого „вертикального" методу в порівнянні з „поперечними" для утворення V-подібних квантових дротів, є можливість створювати гетероструктури [15]. Завдяки геометрії дроту ПРК-механізм також дозволяє вирощувати системи з високою неузгодженістю решіток без утворення дефектів. Більше того, „вертикальний" метод уможливлює електричний доступ до однієї чи

пакетизованих квантових точок і одновимірних надрешіток для застосування в терагерцових діапазонах.

Згідно механізму ПРК, роль домішки (металу-каталізатора) у формуванні краплі з відносно низькою температурою затвердівання. Крапля рідини є переважаючим станом для осадження із пари, що спричиняє пересичення рідини кремнієм. НД росте шляхом преципітації кремнію із краплі. Джерело Si, властивості каталізатора і природа кремнієвої підкладки визначальні у рості Si НД. Зазвичай добру систему для росту Si НД складають $SiCl_4$, золото і кремнієва підкладка, оскільки сплав Au/Si має найнижчу температуру евтектики серед використовуваних метал/Si каталізаторів, забезпечуючи таким чином нижчу температуру реакції, що необхідно для одержання тонших Si НД. Реагуючи з Si підкладкою, осаджені часточки золота на підкладці утворюють краплі сплаву Au/Si перед введенням кремнійвмісного газу. Природа поверхні підкладки може відігравати дуже важливу роль при вирощуванні НД. На противагу окисненим поверхням, поверхні з обірваними водневими зв'язками сприяють утворенню малих розплавлених часток каталізатора Au/Si, а тому можна отримати Si НД з мінімальним діаметром ядра 3 нм та завдовжки 2 мкм. Діаметр та розміщення Si НД можна проконтролювати, використовуючи різницю в коефіцієнтах конденсації золота на поверхні Si підкладки. Силан SiH_4 за низьких температур легко розкладається, тому реакцію синтезу можна проводити за таких температур. До того ж SiH_4 дозволяє отримати значно тонші НД, ніж при використанні $SiCl_4$. Теоретичні розрахунки та експерименти показують, що для $SiCl_4$ найменший діаметр Si НД становить 50–100 нм, тоді як для моносилану можна одержати Si НД діаметром навіть 10 нм. Проте порівняно з $SiCl_4$ SiH_4 більш дорогий та вибухонебезпечний. До того ж робіт із вирощування Si НД з $SiCl_4$ з використанням як каталізатора інших ніж золото металів та некремнієвих підкладок досі дуже мало проведено. Тому важливим є вирощування Si НД тонших ніж 50 нм за згаданих умов. Автори [10] отримали Si НД діаметром 10–20 нм методом

ПРК при атмосферному тиску з використанням підкладки Al_2O_3, $SiCl_4$ та нікелю як каталізатора.

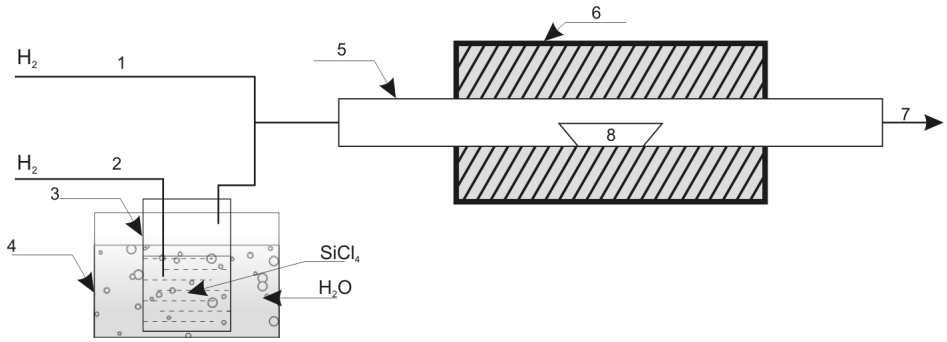


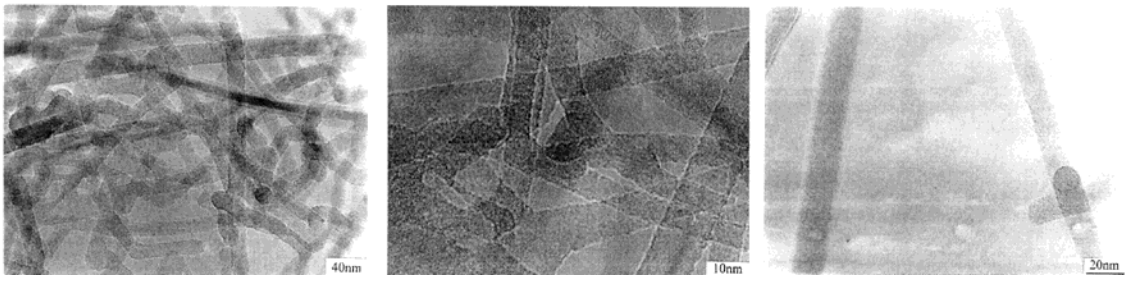
Рис. 1.4. Схема системи синтезу Si НД [10]:
1 і 2 – потік H_2, 3 – контейнер з $SiCl_4$, 4 – контейнер з водою,
5 – кварцева труба, 6 – піч, 7– залишкові гази, 8 – човник з Al_2O_3,
усередині покритий нікелевою плівкою

Схему синтезу зображено на рис. 1.4. Полікристалічний Al_2O_3 човник завдовжки 10 см, вкритий всередині нікелевою плівкою було поміщено у середину кварцевої труби, поміщеної у горизонтальну пічку. Човник використано як підкладку, а нікель – як каталізатор. Плівку нікелю осаджували так: 3 мл 0,34М $Ni(NO_3)_2$ у Al_2O_3 човнику випарувано за температури 323–353 К протягом 12 год; далі, нагріто до 700 ^oC протягом години, охолоджено до кімнатної температури; після цього кінці човника було зруйновано так, щоб газ міг легко проходити через човник; нагріто до 700 ^oC у потоці водню H_2 за швидкості 80–100 $см^3$/хв; на останньому етапі проведено спікання за цієї температури протягом 1 год.

Далі, пічку нагріли до бажаної температури реакції в атмосфері водню. У реакційну камеру (кварцеву трубу) введено другий потік водню зі швидкістю 100–1800 $см^3$/хв. Цей потік проходив через контейнер $SiCl_4$, занурений у посудину з водою, а тоді вводився у кварцеву трубу. Температуру води можна було змінювати, так що мольне відношення $SiCl_4/H_2$ можна було змінювати відповідно (припускаючи, що температури води та рідкого $SiCl_4$ були однаковими). Тривалість реакції становила 30 хв, а

потім другий потік H_2 виключався. Після реакції човник був вкритий жовтою кіркою завтовшки менше 1 мм. Зразок був досліджений за допомогою емісійного прожектора просвітлювального електронного мікроскопа (ПЕМ) та сканувального електронного мікроскопа (СЕМ), обидва обладнані спектрометром на основі методу енергетичної дисперсії (ЕДС).

Виявилось, що температура реакції впливає на морфологію Si НД. Чим менша температура реакції, тим менший діаметр Si НД. Оптимальними параметрами для синтезу тонких Si НД є: температура реакції 1173 К, молярне відношення $SiCl_4/H_2$ 5-7%, швидкість потоку водню 1800 $см^3$/хв. За цих умов товщина кірки становить 0,5 мм і вихід Si НД великий. Середній діаметр менший 200 нм, а в деяких частинах човника майже всі НД мають діаметри менше 50 нм, або ж 20 нм (рис. 1.5, *а*). Отже, дані про те, що найменший діаметр Si НД, вирощених з $SiCl_4$, становить 50–100 нм, не підтверджуються.



а) *б)* *в)*

Рис. 1.5. Нанодроти діаметром 10–20 нм (а), тонкі кристалічні кремнієві НД (б), тонкі аморфні НД SiO_x (в) [10]

Нанодроти мають різні кристалічну орієнтацію та хімічний склад. НД діаметром більше 20–30 нм кристалічні та вкриті аморфним шаром. Діаметром 10–20 нм – деякі кристалічні або аморфні (рис. 1.5 *б*, *в*). Кристалічні НД складаються в основному з Si, і лише невелику кількість кисню виявлено з допомогою ЕДС, кисень походить із зовнішнього аморфного шару. Кристалічна структура НД була кубічним кремнієм з сталою решітки a=0,543 нм. Аморфні НД складаються з Si та O. Відношення O та Si лежить в межах 1–2, що свідчить про те, що НД складаються з SiO_x

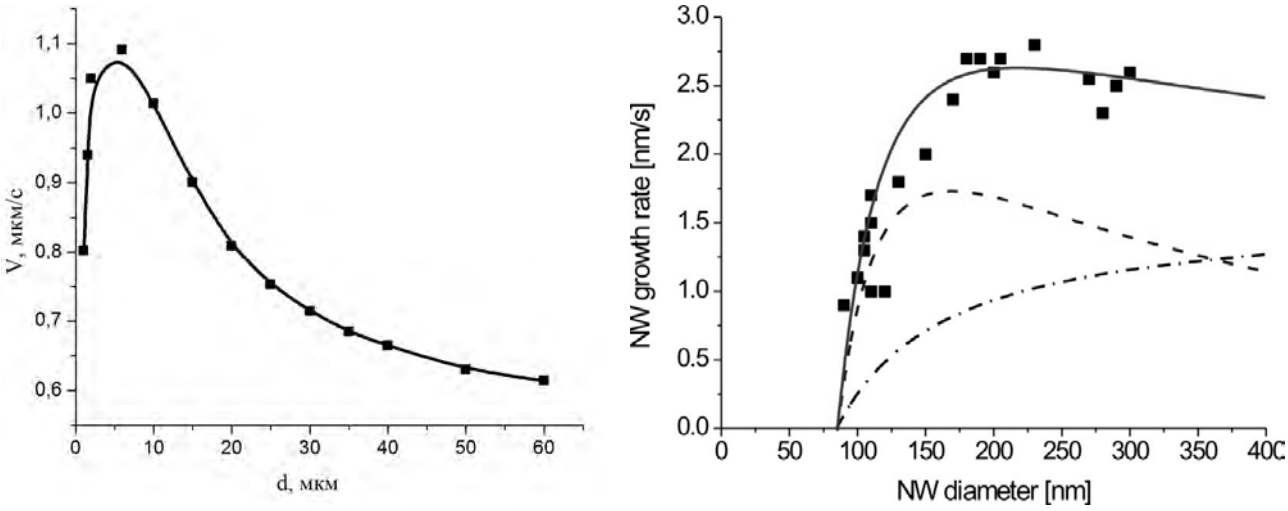
НД. Більшість Si НД це монокристали з переважним напрямом росту [111] (рис. 1.6). Більшість прямих НД діаметром 10–20 нм мають кілька дефектів у кристалічній решітці. Деякі товсті НД мають дефекти пакування або ж міжзеренні границі двійникування (рис. 1.6, *б*).

В цілому, ріст таких тонких Si НД автори [10] пояснюють низькою температурою реакції, малими розмірами часточок нікелю та формуванням Ni/Si крапель безпосередньо перед початком росту Si НД. Низькі температури реакції, дешевий човник з Al_2O_3 і $SiCl_4$ при атмосферному тиску є дуже добрими умовами для промислового масового виробництва Si НД.

Автори [18] запатентували ріст НД Si на кремнієвій підкладці з використанням $SiCl_4$ та Au як металу каталізатора росту. Зміст їх досліджень полягав у аналізі та експериментальній перевірці росту НД на поверхнях різних кристалографічних напрямків. Зокрема, вони показали, що на поверхні (111) спостерігається утворення НД вже в першому експерименті, тоді як на поверхнях (100), (110) для вирощування НД необхідно було проводити додаткові другий та третій експерименти. Одночасно спостерігалося осадження матеріалу на стінках кварцового реактора. Автори [18] пояснюють виявлені особливості росту конкуренцією осадження ростового матеріалу на кремнієві поверхні (100), (110) та на розвинені поверхні (111) полікристалічної плівки кремнію, яка утворюється на стінках ампули.

Потім поверхні НД легувались за температури 380 ^oC фосфіном (PH_3) або дибораном (B_2H_6) (100 ppm у H_2) за тиску 5 Тор за відсутності герману. Умови легування вибрано такими, щоб згенерувати самообмежений шар активованих атомів домішок відповідно до очікувань із вивчення атомно-шарового легування на планарних SiGe. Тоді 10-нм δ-леговані ядра були покриті оболонкою *i*-Ge завтовшки 5 нм.

У працях [9, 11, 19, 20] відзначається, що нанодротини різних діаметрів ростуть з різною швидкістю. У більшості робіт на залежності *V(d)* спостерігається максимум за певного діаметра кристала (див. рис. 1.6).



а) *б*)

Рис. 1.6. Розмірна залежність швидкості росту НК Si (а), вирощених за допомогою CVD [9, 19, 20] та нанодротин Si (б), вирощених за допомогою MOCVD [13] (штрих-пунктирна крива відповідає теоретичному вкладу ефекту Гіббса–Томсона, пунктирна крива – вкладу дифузії адатомів від підкладки та бічних стінок НД

Виняток становить лише робота [21], у якій автори спостерігали ріст НД Si різного діаметра з однаковою швидкістю. Однак, слід зазначити, що положення максимума на залежності швидкості росту від діаметра *V(d)* – своєрідний „перехідний” діаметр, що відповідає максимальній швидкості росту НД – істотно залежить від методу та умов вирощування. Наприклад, при вирощуванні НК Si методом CVD за температури 850–950 ^{o}C „перехідний” діаметр близький до 1 мкм (рис.1.6, *а*). Натомість у методі MOCVD за температури 600 ^{o}C цей діаметр близький до 250 нм (рис.1.6, *б*). Зрештою, якщо проаналізувати експериментальні точки на залежності 1.9, *б*, то в інтервалі діаметрів 170–250 нм швидкість росту НД Si практично не залежить від діаметра, що добре узгоджується з даними [22], де досліджували кристали таких розмірів. За даними [23] збільшення швидкості потоку газової суміші повинно приводити до зменшення значення “перехідного” діаметра.

Тут варто зазначити, що під терміном „перехідний” слід розуміти деякий критичний діаметр утворення НД, нижче якого кристали не ростуть.

За даними [9] критичний діаметр обмежується дією ефекту Гіббса–Томсона і для вирощування НД в системі CVD за температур 700–800 ^{o}C становить близько 50 нм. Автори [11] розглянули інші обмеження, зокрема доставку матеріалу до ростучого НД, і отримали значно більші значення критичного діаметра близько 120 нм, що значно перевищує значення діаметрів експериментально отриманих кристалів. На основі аналізу цих робіт можна запропонувати два шляхи зменшення критичного діаметра: 1) зниження температури росту; 2) збільшення швидкості потоку матеріалу до зародка кристала, що росте. Однак, для збереження малих діаметрів НД, що відповідають розмірам вихідних зародків, необхідно ще створити технологічні умови для уникнення процесу оствальдівського дозрівання, наявність якого може істотно збільшити діаметр НД.

1.2. Методика вирощування ниткоподібних нанокристалів Si у відкритій системі методом хімічного парового осадження (CVD)

Процесу підготовки підкладки відведено значну увагу у науковій літературі [24–38], а також опубліковано низку розробок [39–42], а враховуючи описані у попередньому параграфі механізми утворення нанодротин, стає зрозумілим, що особливої ваги для контрольованого одержання регулярних бездефектних нанодротин набирає підготовка поверхні підкладок, що складається з таких стадій: обробка поверхні пластин для очищення від неконтрольованих домішок; напилення металевої плівки (у нашому випадку – золота); створення регулярного ансамблю зародків, які ініціюють ріст кристалів; захист поверхні від можливих зовнішніх забруднень.

Перед вирощуванням обробку поверхні пластин здійснюють з використанням рідинних травників – суміш фтористоводневої кислоти з водою впродовж 5–7 хв з подальшим промиванням у бідистиляті.

Нанесення металевого покриття здійснюється в установці вакуумного розпилення (УВР-4), яка складається з робочої камери, вакуумної системи та

пульта керування. Процес отримання плівок термічним випаровуванням у вакуумі складається з випаровування речовини і подальшої конденсації її парів на підкладку. Температурою випаровування речовини умовно прийнято називати температуру, при якій тиск парів речовини досягає 10^{-2} мм рт. ст. Швидкість випаровування, тобто кількість речовини, яка випаровується за 1 с з 1 см^2 поверхні випаровувача, можна визначити за такою формулою:

$$\omega = 0{,}0585 \cdot p \cdot (M/T)^{1/2} \approx 6 \cdot 10^{-4} \cdot (M/T)^{1/2}\ , \qquad (1.1)$$

де ω – швидкість випаровування, [г/(см^2×с)]; p – тиск насиченої пари, 0,01 [мм рт. ст.]; M – молекулярна маса; T – абсолютна температура, К.

Відкачування з системи здійснюється за допомогою форвакуумного та пароструменевого дифузійного насосів. Для запобігання потрапляння парів масла у робочу зону передбачена азотна пастка. Розмір робочої камери становить 0,2 м^3, вакуум при відкачці 10^{-6} Торр. Для контролю тиску в камері використовується термопарний та йонізаційний вакуумметри. Принцип роботи першого базується на залежності теплопровідності газу від тиску, другого – на тому, що за незмінних умов йонізації газу кількість йонів, які утворюються, пропорційна до тиску. За допомогою термопари проводиться градуювання температури випаровувача за струмом між електродами. При напиленні термопара встановлюється на підкладку, що забезпечує контроль її температури.

При проведенні напилення авторами [6] використовувався танталовий випаровувач, температура випаровувача близько 1350 °С, мішень не підігрівалась. Діаметр підкладки становить 75 мм, відстань до мішені 10 см. Струм нагріву човника 75 А. Розрахунок товщини плівки здійснювали за масою завантаженого золота.

За повного випаровування матеріалу наважки, товщину плівки можна задати ваговим методом, тобто за допомогою попереднього зважування матеріалу з наперед відомою густиною. Об’єм плівки визначається як добуток товщини на площу поверхні, що задається тілесним кутом розпилення наважки, який залежить від випаровувача. Розкид за товщиною

осадженої плівки при рівномірному розподілі матеріалу визначається за різницею віддалі від випаровувача до різних точок підкладки. Контроль товщини плівки під час росту можна здійснювати використанням мікроваг, що забезпечують точність зважування до декількох мікрограм.

Перед розрахунком маси наважки, зробимо декілька зауважень:

1) вважаємо випаровувач точковим джерелом, зокрема при розпиленні з точкового джерела тілесний кут дорівнює 4π стерадіан;
2) випаровування йде у півсферу радіусом *R*, відстань від джерела до підкладки – *H*, кут розпилення наважки – φ.

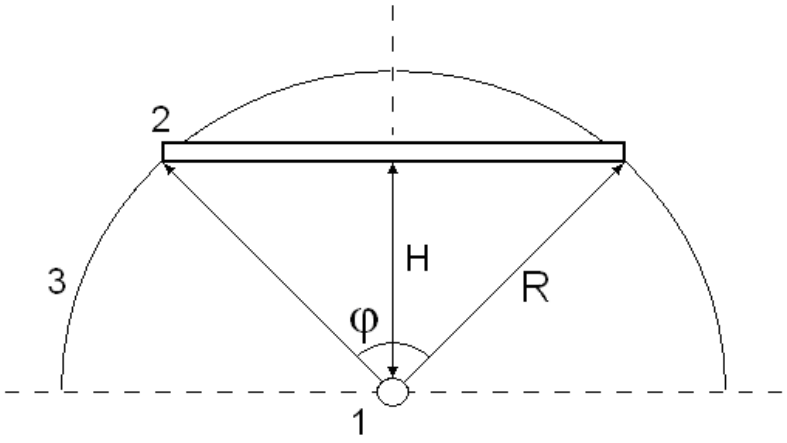


Рис. 1.7. Схема розрахунку маси наважки: точкове джерело 1; підкладка 2; поверхня півсфери, у яку розпиляється золото 3

Отже, для осадження плівки на підкладці необхідно осадити таку саму плівку на всій внутрішній поверхні цієї уявної півсфери. Оскільки для наважки використовували золотий дріт, розрахуємо необхідну довжину дроту:

$$l = \frac{4 \cdot m_{нав}}{\rho \cdot \pi \cdot d^2} = \frac{4 \cdot h_{пл} \cdot H^2 \cdot tg^2(\varphi/2)}{d^2}, \qquad (1.2)$$

де d – діаметр дроту, m – маса наважки, $h_{пл}$ – товщина плівки. У наших дослідженнях проводили напилення плівок різної товщини, від 4 до 10 нм. Користуючись формулою (1.2), розрахували необхідні нам товщини плівок залежно від довжини золотого дроту. Результати зведено у таблицю 1.1.

Таблиця 1.1

Довжина золотого дроту, см	Товщина осадженої плівки, нм
5,1	10
3,2	7
2,5	5
1,5	4

Результати свідчать про добре узгодження такого методу розрахунку з експериментом.

Для вирощування нанорозмірних кристалів створено установку, блок-схему якої показано на рис. 1.8.

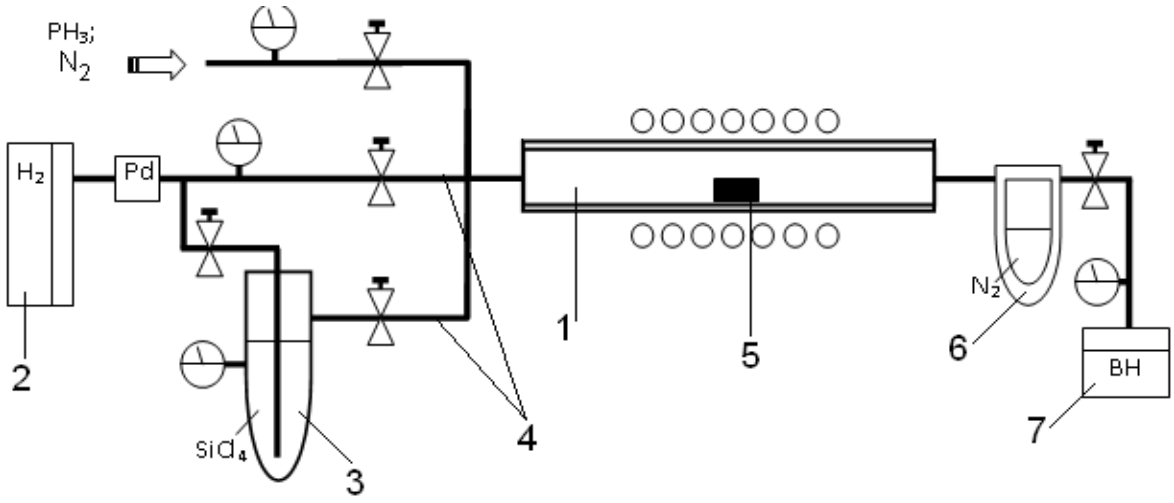


Рис. 1.8. Блок-схема устави для вирощування нанорозмірних кристалів: 1 – реактор (відкритого типу); 2 – генератор водню "КЕНГО 14.10"; 3 – барботер; 4 – система клапанів; 5 – човник із зразком; 6 – азотна пастка; 7 – відкачувальний насос

Підкладку з нанесеною плівкою золота поміщали у піч і нагрівали до температури 600–650 ^{o}C, що відповідає часу 30 хвилин (рис. 1.9). Упродовж нагріву печі до вказаної температури через систему продувався водень. У результаті, золота плівка коагулює у нанокаплі, які слугують зародками при вирощуванні напівпровідникових ниткоподібних (нанорозмірних) кристалів за механізмом ПРК.

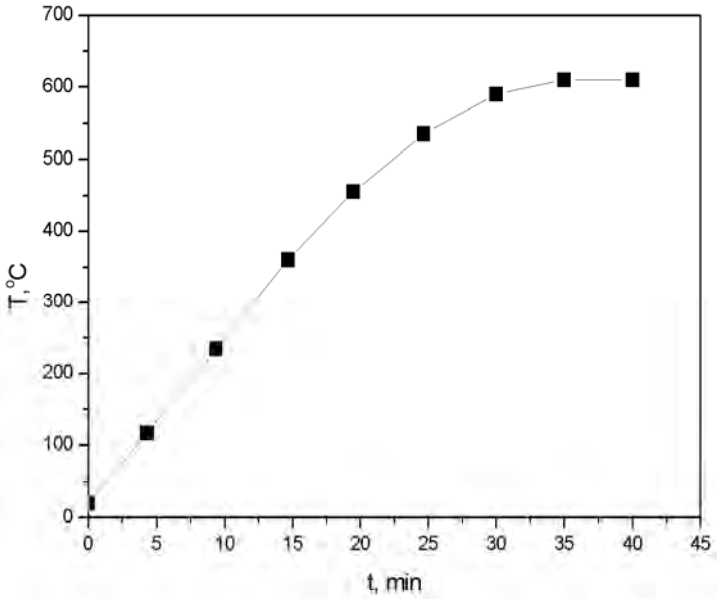


Рис. 1.9. Швидкість наростання температури в печі

Осадження кремнію на підкладку відбувається за такої хімічної реакції:

$$SiCl_4 + 2H_2 \Rightarrow 4HCl + Si$$

Для забезпечення перебігу цієї реакції в систему подається тетрахлорид кремнію $SiCl_4$ марки ОСЧ.

Водень у генераторі виробляється електролітичним модулем з твердополімерним електролітом, у якому проходить каталітичне розкладання деіонізованої води. Твердополімерним електролітом є йонообмінна мембрана з підвищеною сорбційною здатністю.

Для заправки використовується дейонізована (у крайному випадку – бідистильована) вода з питомим опором не менше ніж 10^6 Ом·см. Мембрану "витравлюють" йони Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, при цьому її опір зростає, а струм електролізу та продуктивність водню знижується. У результаті, комірка поступово виходить з ладу. Тому доцільним є застосування дво–триразової дистиляції з попереднім очищенням води поліпропіленовими фільтрами або дистиляції з подальшим очищенням іонообмінним смолами.

1.3. Методика вирощування мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній ситемі

Ниткоподібні кристали вирощували у закритій системі методом хімічних транспортних реакцій [43]. Процес вирощування проводили у кварцовій ампулі, що розділена вузькою перетяжкою на дві зони: зону розчинення і зону кристалізації. У зону розчинення ампули закладали наважку пластин вихідного кремнію, вирізаних із монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського. Туди ж поміщали бром, який виконує роль переносного агента і розчинника вихідного кремнію. Бром вводили в ампулу в спеціально запаяних капілярах, які після відпаювання ампули розбивали. У зону кристалізації поміщали кремнієву пластину з напиленою плівкою золота, що відігравало роль каталізатора росту.

Для росту НК Si, тобто для перенесення кремнію у зону кристалізації, необхідно створити градієнт концентрації, якого досягали за рахунок градієнту температур між зоною розчинення і зоною кристалізації. Як показали дослідження дифузійного масоперенесення кремнію в системі Si–Br, найбільш ефективний і стабільне масоперенесення кремнію створюється за градієнта температур ΔT=200 °C і температури зони розчинення 1473 К за сумарного тиску в системі P=0,1–1 атм. [44]. Загальний тиск в системі за даного температурноого поля задається концентрацією брому. Із проведених досліджень [45, 46] залежності концентрації газу-носія від сумарного тиску в системі Si–Br випливає, що для зони розчинення, яка підтримується за температури 1473 К, концентрація брому при P=1 атм мало змінюється з перепадом температур ΔT і становить 2,1–2,5 мг/см^3. Усе це дозволило визначити температуру зони кристалізації і зони розчинення, оптимальні для процесу вирощування НК кремнію.

Завантажену ампулу відкачували до тиску близько 10^{-5} мм рт. ст. за допомогою вакуумної установки, що складається із форвакуумного насоса ВН-461М і дифузійного насоса ЦВЛ-1000. Для запобігання відкачуванню

парів брому ампулу поміщали у посудину Дюара зі скрапленим азотом. Після цього ампулу відпаювали під вакуумом і поміщали в електричну піч типу СУОЛ-0,44/2 таким чином, щоб температура зони розчинення становила близько 930 °С, а температура зони кристалізації близько 585 °С. Завдяки зворотній реакції

$$2Si + 2Br_2 \leftrightarrow 2SiBr_2 \leftrightarrow Si + SiBr_4$$

кремній переноситься у "холодну" частину ампули і там осаджується на поверхню пластини.

Ниткоподібні кристали твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$, леговані бором чи комбінаціями <B, Au>, автори [47] також вирощували методом хімічних транспортних реакцій в закритій ампулі з використанням брому як переносника. У зону розчинення поміщали вихідний матеріал (кремній та германій). Кристали *p*-типу провідності отримували шляхом легування їх домішкою бору в процесі вирощування. Бор завантажували у зону розчинення у вигляді ангідриду бору (B_2O_3). Переносником для кремнію та германію був бром. Його вводили в ампулу в вигляді Br_2 у спеціально запаяних капілярах, які після відпаювання ампули розбивали. Співвідношення компонентів у разі легувальної домішки бору було наступним: на 1 г суміші Si-Ge припадало 0,1 мг золота, 0,35 мг платини, 0,4 мг бору і приблизно 50–100 мг брому [48].

Для перенесення кремнію і ґерманію у зону кристалізації, необхідно було створити градієнт концентрацій, якого досягали внаслідок перепаду температур між зоною розчинення і зоною кристалізації. Як показали дослідження дифузійного масоперенесення кремнію в системі Si–Br [43, 44], що справедливо і для системи Si-Ge-Br, найбільш ефективне та стабільне масоперенесення створюється за градієнта температур ΔT=200 °С, температури зони розчинення 1200 °С і сумарного тиску в системі P=0,1–1,0 атм. Для забезпечення такого тиску в системі задавали концентрацію брому, яка за температури 1200 °С становила 0,5–1,0 мг/см^3. За

цих умов температура зони кристалізації дорівнювала 800–1000 °С. Тривалість процесу вирощування становила 1,5–2,0 год.

За такою технологією одержували мікрокристали як у формі НК, так і голчасті кристали, стрічки та ізометричні кристали [46, 47]. Шляхом підбору температури кристалізації можна управляти морфологією мікрокристалів. З підвищенням температури кристалізації морфологія мікрокристалів змінюється від тонких (ватоподібних) НК до стрічок, а далі до НК великих діаметрів (d>60 мкм) та ізометричних кристалів [47].

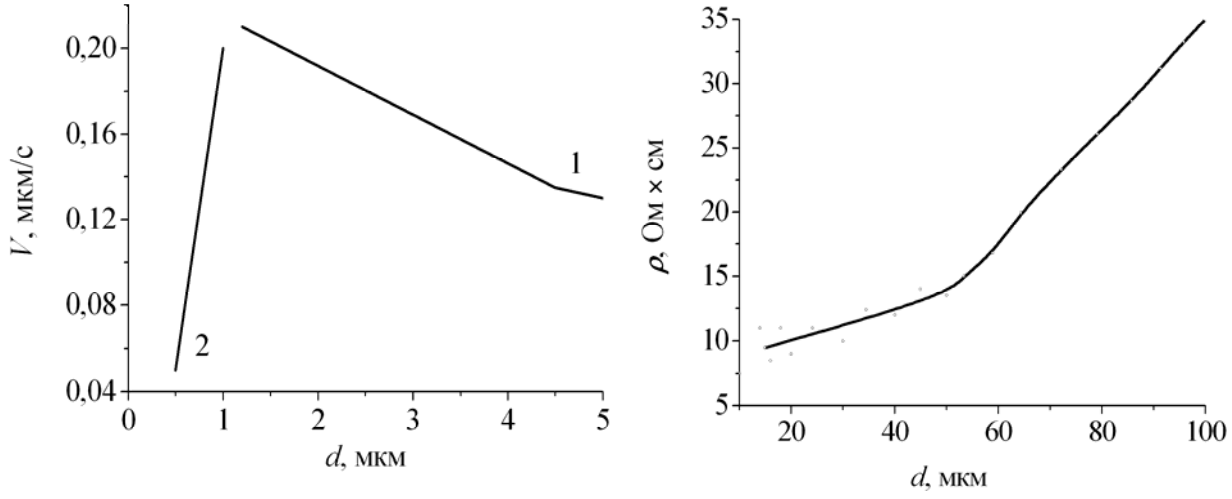
Голчасті та ниткоподібні кристали – це, здебільшого, кристали з перерізом у вигляді шестигранника, витягнуті у напрямку <111>. Температура їх кристалізації становила 870–950 °С, а за її підвищення діаметр кристалів збільшувався (за температури 950 °С діаметр НК сягав 100 мкм під час термообробки впродовж 2 год.). Довжина голчастих та ниткоподібних кристалів досягала до 30 мм. Поперечний розмір НК залежав також від тривалості процесу вирощування. Істотне збільшення тривалості процессу вирощування в 3-4 рази приводило до збільшення діаметрів НК (100 мкм – 1 мм). Поверхня граней вирощених голчастих та ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ була дзеркальною і не мала значних дефектів, хоча дослідження кристалів у електронному мікроскопі виявили на поверхні грані НК сходинки росту [46].

На рис. 1.10 показано фотографію вирощених на стінці кварцової ампули ниткоподібних кристалів твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$.

Рис. 1.10. Вигляд вирощених на стінці кварцової ампули НК $Si_{1-x}Ge_x$ [48]

Як відомо, одним із методів, що дає змогу вивчити особливості росту кристалів, є метод кінетичного експерименту [9]. Використовуючи цей метод, можна визначити основні кінетичні параметри росту кристалів: швидкість росту, кінетичний коефіцієнт кристалізації, енергію кристалізації тощо. Основні кінетичні параметри росту НК $Si_{1-x}Ge_x$<B> досліджували за температури кристалізації $T_{кр}$ = 1190 К і температури джерела $T_{дж}$ = 1350 К згідно методики, описаної в [49]. Швидкість росту (V) визначали як відношення довжини НК (L) до часу (t), упродовж якого відбувався ріст. Точність вимірювання геометричних розмірів НК становила ±0,5 мкм.

Характерну залежність швидкості росту НК $Si_{1-x}Ge_x$ <B> від їх діаметра зображено на рис. 1.11, *а*. Як бачимо на рис. 1.11, *а*, для НК субмікронного діаметра (крива 2) ця залежність істотно відрізняється порівняно з більш товстими кристалами. Зі збільшенням діаметра кристалів швидкість їх росту зменшується і прямує до деякого відмінного від нуля сталого значення. Схожі результати отримали автори [50] для НК кремнію, які також спостерігали зменшення швидкості росту зі збільшенням поперечних розмірів мікрокристалів.



а) *б*)

Рис. 1.11. Для НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,05) залежність від їх діаметра:
а) швидкості росту (1 – НК великих діаметрів; 2 – субмікронні НК);
б) питомого опору [48]

Для достатньо товстих НК $Si_{1-x}Ge_x$ аксіальний ріст мікрокристалів можна розглядати без урахування дифузійних потоків з бічної поверхні кристалів, а також знехтувати впливом ефекту Гіббса–Томсона. У цьому разі швидкість росту НК $Si_{1-x}Ge_x$ діаметром d>5 мкм описується виразом:

$$V = b\left[\frac{2(1-\cos\Theta_k)}{\sin\Theta_k}\left(\frac{\Delta\mu_0}{kT}+\frac{2\Omega\alpha_{pr}}{kTr}\right)\right], \qquad (1.3)$$

де Θ_k – контактний кут змочування між рідкою краплею та утвореним кристалом, Ω – питомий об'єм атома, $\alpha_{пк}$ – питома вільна енергія фазової границі "пара–конденсована пара", значення яких відповідно дорівнює $7\cdot10^{-23}$ см^3 і 580 ерг/см^2 [9], k – стала Больцмана, $\Delta\mu_o/kT$ – пересичення над плоскою поверхнею, b – кінетичний коефіцієнт кристалізації.

Експериментальну залежність $V = f(1/r)$ можна описати рівнянням:

$$V = V_0 + \frac{tg\alpha}{r}, \qquad (1.4)$$

де V_0 – відрізок, утворений відсіком на осі ординат, r – радіус НК, $tg\alpha$ – тангенс кута нахилу прямої $V = f(1/r)$. Одержані експериментальні результати дозволяють визначити параметр V_0=0,05 мкм/с, який відповідає швидкості росту масивного матеріалу. Розв'язуючи сумісно рівняння (1.3) і (1.4), автори [48] показали, що значення b становить $(1{,}1–1{,}5)\cdot10^{-3}$ см·с$^{-1}$. Отже, отримана експериментально залежність швидкості росту від діаметра кристалів (рис. 1.11, *а*) вказує на зміну механізму росту НК під час переходу від субмікронних кристалів до НК більшого діаметра.

На основі отриманих експериментальних результатів можна констатувати, що існує певний діаметр НК $Si_{1-x}Ge_x$ – d=1 мкм, нижче якого спостерігаються відмінності від властивостей масивного кристала, пов'язані з впливом поверхні [51]. Це проявляється, зокрема у зменшенні сталої решітки [52] та зміні оптичних характеристик НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ [53] за умови зменшення їх розмірів від 1 до 0,1 мкм. Такі ефекти називають мезоскопічними, проте існує ще менший критичний розмір мікрокристалів,

за якого проявлятимуться мікроскопічні, або квантово-розмірні ефекти.

У кристалах з діаметром d>1 мкм можна очікувати прояву макроскопічних, або геометричних розмірних ефектів, які пов'язані з неідентичністю зразків різних діаметрів. Одним із прикладів таких ефектів є виявлена у [51] залежність питомого опору НК $Si_{1-x}Ge_x$<B> від діаметра для кристалів з d= (10–60) мкм (рис. 1.11, *б*). Як бачимо, питомий опір зростає зі збільшенням розмірів кристалів. Встановлена залежність вказує на те, що для кристалів різного діаметра характерна різна концентрація легувальної домішки. Останнє зумовлене специфікою росту кристалів, а саме максимальною швидкістю росту, яка спостерігається для кристалів з d=1 мкм, причому за абсолютною величиною вона приблизно в 5 разів перевищує швидкість росту масивних кристалів за однакових умов вирощування зразків (рис. 1.11, *а*). Тобто, процес росту таких кристалів нерівноважний. Тому, можна припустити, що НК з d<1 мкм в процесі росту захоплюють велику кількість легувальної домішки і, відповідно, їх питомий опір буде малим (див. рис. 1.11, *б*).

За умови збільшення діаметра мікрокристалів $Si_{1-x}Ge_x$ швидкість їх росту зменшується. У цьому разі процес росту все більше наближається до рівноважного; кількість домішки, яка захоплюється в процесі росту, зменшується, а питомий опір зростає.

Необхідно звернути увагу на ще одну характерну особливість залежності рис. 1.11, *б*: за умови зменшення діаметра НК розкид значень питомого опору істотно зростає. Цей факт вказує на нерівноважний розподіл домішки у кристалах малого діаметра, що підтверджує нерівноважний характер росту таких кристалів. Отже, проведені дослідження особливостей умов росту кристалів $Si_{1-x}Ge_x$, одержаних в рівноважних умовах з досконалою структурою поверхні та поперечним розміром порядку (20–40) мкм, дали змогу рекомендувати їх як чутливі елементи для застосування в сенсорах фізичних величин.

Вісь росту НК $Si_{1-x}Ge_x$ збігається переважно з кристалографічним напрямком <111>, а в напрямку <211> ростуть переважно двійники. НК з орієнтацією <111> відрізняються різноманітністю форм та меж вільної поверхні. Кристали мають поперечний переріз у формі шестикутників. Для товстих НК (діаметром більше 40 мкм) поперечний переріз здебільшого у формі шестикутників, тоді як для тонких НК, діаметром меншим 1 мкм – близький до круглої форми.

Бічні поверхні НК $Si_{1-x}Ge_x$ з напрямком осі росту <111> утворені гранями тригонтриоктаедра {211} чи ромбододекаедра {110} [49, 54]. Це дає змогу саме за формою огранки визначити тип провідності кристалів. Провідність *p*-типу завжди мають НК огранені площинами тригонтриоктаедра {211}, тоді як кристали *n*-типу мають ромбоедричну огранку [55]. В міру збільшення діаметра НК $Si_{1-x}Ge_x$, його огранка стає більш чітко вираженою, ступені росту більш рельєфними і в цьому разі погіршується відбивна здатність поверхні. Висота сходинок росту великих НК діаметром 50 мкм і більше може досягати кількох мікрометрів. На поверхні НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ в процесі росту окрім сходинок росту можуть утворюватись й інші дефекти. Одні з них спостерігаються візуально в оптичному мікроскопі у вигляді яскраво виражених поодиноких порушень поперечного перерізу кристала. Інші дефекти поверхні НК виявляються лише після будь-яких зовнішніх впливів, наприклад, про них можна зробити висновок за більш швидким травленням зразка в локальних ділянках. Швидкість травлення матеріалу в дефектних ділянках на один-два порядки вища ніж у бездефектних. У деяких кристалах спостерігається багато локальних витравлень у вигляді шороховатості поверхні, інколи сумірних із товщиною грані НК. Окрім того, на поверхні деяких кристалів спостерігаються або дислокаційні ямки травлення, або ямки з плоским дном чи їх сукупність. Поверхневі дефекти здебільшого зумовлені локальними змінами умов росту. Для таких НК характерне погіршення п’єзо- та терморезистивних параметрів, тому їх необхідно розбраковувати на перших

етапах відбору зразків, призначених для створення чутливих елементів сенсорів.

Ці дані надзвичайно важливі з погляду створення сенсорів механічних величин: чим менший діаметр мікрокристала $Si_{1-x}Ge_x$ тим він більш оптимальний для створення сенсорів механічних величин, стійких до високих навантажень. Однак в цьому разі розробники стикаються з іншою проблемою – для дослідження властивостей ниткоподібних кристалів необхідно виготовити приварні омічні контакти, що є складною технологічною проблемою у разі дуже тонких НК $Si_{1-x}Ge_x$.

1.4. Особливості вирощування нанорозмірних кристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ у відкритій системі

На цей час, метод хімічного парового осадження (CVD) найбільш розповсюджений ростовий метод, який знаходить все нові засоби реалізації й галузі застосування.

Останніми роками цей метод CVD отримав значний розвиток та застосування у цілій низці галузей, таких як напівпровідникова електроніка, оптикоелектроніка, оптика, у виробництві різальних інструментів, вогнетривкого волокна, фільтрів та багато іншого. Основна перевага методу CVD полягає в тому, що як реагенти використовуються гази, що дозволяє скористатись перевагами зумовленими характеристиками газів.

CVD надає багато переваг над іншими процесами осадження. До них відносяться:

- універсальність, широкий спектр різних матеріалів для росту, а також простота і масовість процесу;
- висока чистота;
- висока щільність (близько 100 % від теоретичного);
- формування матеріалу відбувається за температур значно нижчих за температури плавлення;

- економічність виробництва (оскільки багато поверхонь можна покрити в одному циклі), реалізація росту наноструктур у менш енерговитратних режимах;
- ріст проводиться без використання високого вакууму, розчинів електролітів, розплавів.

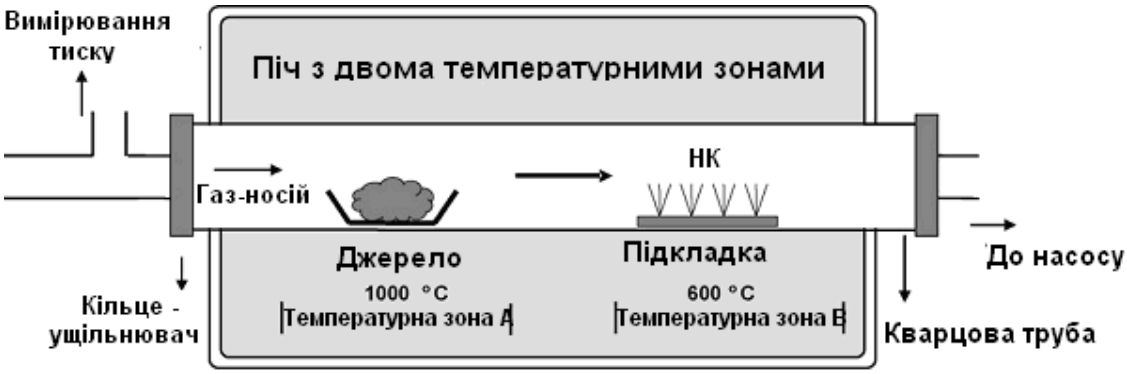


Рис. 1.12. Ростова устава для синтезу наноструктур

Хімічне осадження з газової фази є методом осадження металів і/або сполук, що містять метал, на поверхні або в товщі з метою одержання функціональних покриттів, плівок або порошків.

Спочатку хімічне осадження з парової фази використовували для одержання покриттів із тугоплавких металів, шляхом розкладання йодидів, гідридів, силанів, карбонилів. Це і визначило “класичну” схему методу CVD, що у різноманітних варіантах його реалізації, розроблених пізніше, принципово містить у собі наступні компоненти і процеси:

– як реагенти (прекурсори) використовують координаційні сполуки металів;
– реакційне середовище – простір, у який здійснюється перенесення парів реагенту в зону, в якій відбуваються передреакційні процеси і взаємодія яких приводить до розкладання молекул прекурсору, зародкоутворення (нуклеації) та росту матеріалу металу або сполук, що містять метал, – продуктів розкладання вихідних реагентів. Реакційне середовище може істотно відрізнятися в різноманітних варіантах

реалізації методу CVD;

- речовина-носій – інертна до речовини прекурсора і продуктів розкладання, газоподібна або переходить в газову фазу в реакційному середовищі. Речовина-носій забезпечує перенесення речовини прекурсора в реакційне середовище і відведення продуктів розкладання із реакційного середовища;
- підкладка – речовина на який відбувається вихідна нуклеація і ріст продуктів розкладання з формуванням функціонального матеріалу. Матеріал підкладки може становити з цільовим продуктом єдине ціле. У цьому разі продукт розкладу, що містить метал, повинен проявляти велику адгезію до підкладки. У деяких випадках, наприклад, при нарощуванні товстих плівок, велика адгезія навпаки небажана. Відомі випадки, коли для вирощування тонких плівок як підкладки використовували монокристали водорозчинних солей, які відділялися після нанесення покриттів. У випадку одержання порошків як підкладки виступають зважені в товщі центри початкової нуклеації. На поверхні підкладки відбуваються попередні до вихідної нуклеації процеси сорбції–десорбції речовини реагентів і продуктів газофазних реакцій попереднього розкладу (якщо вони мають місце), поверхневі реакції, десорбція продуктів поверхневих реакцій і дифузійний перенос продуктів, що містять метал, до центрів енуклеації;
- адсорбційний прошарок, що характеризується розміром радіуса адсорбційної взаємодії, є одночасно і реакційним середовищем поверхневих реакцій і дифузійного перенесення речовини до центрів нуклеації. Необхідно розрізняти адсорбційний прошарок підкладки й адсорбційний прошарок масиву росту речовини, характеристики яких і процеси в котрих значно різняться;
- приадсорбційний прошарок, обмежений поверхнею, де температура (або параметри інших чинників активації процесів розкладання) сягає значень, за яких відбуваються реакції, що передують розкладанню з

виділенням проміжних продуктів, є реакційним середовищем газофазних реакцій відчеплення йонів, часткового розкладання комплексів, внутрішньо-молекулярних перетворень. Розмір приадсорбційного прошарку істотно залежить від типу активації (термічна, плазмова, фотохімічна тощо), параметрів потоку речовини-носія та ін.;

– масив росту речовини (МРР). Також як і субстрат, охоплений адсорбційним і приадсорбційним прошарком. Ріст відбувається внаслідок поверхневих реакцій в адсорбційному прошарку МРР, а також внаслідок дифузійного притоку речовини, перенесення якого відбувається в адсорбційному прошарку підкладки. МРР утвориться на центрах нуклеації, що включені в цей масив [56].

Існує декілька модифікацій методу CVD: хімічне парове осадження за пониженого тиску (LPCVD); за допомогою йонної плазми (PECVD), а також металоорганічне хімічне парове осадження (MOCVD)

Тут розглянуто установку CVD відкритого типу, що дає можливість у разі необхідності провести додатково легування у процесі росту, сприяє кращому контролю розмірів НК порівняно із закритою системою, ріст відбувається без використання умов вакууму.

Для вирощування нанорозмірних кристалів у наших експериментах [57–62] використовувалась спеціально розроблена установка, яку детально розглянуто у попередньому параграфі. Ріст нанокристалів Si відбувався за умови пропускання в реакторі над кремнійовою підкладкою газової суміші $SiCl_4$ та H_2 за температури 580 ^oC.

Згідно ПРК-механізму росту [9], роль домішки (металу-каталізатора) полягає у формуванні краплі з відносно низькою температурою евтектики. Крапля рідини є домінуючим станом для осадження із пари, що спричиняє пересичення рідини кремнієм та його кристалізацію під краплею. Джерело Si, властивості каталізатора і природа кремнійової підкладки визначальні у рості Si нанодротин (НД). Металом-каталізатором в таких дослідженнях є золото,

оскільки сплав Au/Si має найнижчу температуру евтектики серед зазвичай використовуваних метал/Si-каталізаторів, що є необхідною умовою вирощування тонких НД Si.

Для одержання ансамблю нанодротин Si процес вирощування передбачав проведення таких технологічних операцій:

- хімічна обробка поверхні пластин кремнію з використанням рідких травників;
- напилення металевої плівки;
- вирощування нанокристалів у відкритій системі.

У технологічному процесі створення наноструктур застосування обробки поверхні вимагає значної обережності. Насамперед це пов’язано з тим, що електрофізичні та оптичні властивості наноструктур значною мірою визначаються якістю їх поверхні. Тому будь-яка обробка поверхні може зумовити істотну зміну їх властивостей. З іншого боку, спосіб обробки поверхні пластини, яка використовується як підкладка для вирощування нанорозмірних кристалів, може суттєво вплинути на формування зародків росту.

Для обробки поверхні напівпровідникових матеріалів використовують в основному рідинні травники (HF, HCl, H_2SO_4). Процес травлення пластин полягає у розчиненні їх поверхні при взаємодії з відповідними хімічними реагентами (лугами, кислотами, їх сумішами й солями). У результаті, видаляється приповерхневий шар окису і наявні на поверхні забруднення. Процес травлення складається з п'яти стадій: дифузії реагенту до поверхні; адсорбції реагенту; поверхневої хімічної реакції; десорбції продуктів реакції; дифузії продуктів реакції від поверхні. Швидкість всього процесу визначається швидкістю найбільш повільної (контролюючої) стадії. При травленні кремнію, контролюючими стадіями можуть бути або дифузія реагенту до поверхні, або поверхнева хімічна реакція, що визначається типом травника і енергією активації стадій процесу. При цьому швидкість травлення нечутлива до фізичних і хімічних неоднорідностей поверхні, слабо

залежить від температури. Унаслідок більш високого градієнта концентрацій виступи на поверхні травляться швидше ніж впадини. Тому полірувальні травники добре згладжують нерівності, вирівнюючи мікрорельєф. Типовими полірувальними травниками для кремнієвих пластин є суміші азотної і фтористоводневої кислот. Слід зазначити, що перед очищенням поверхні напівпровідникових пластин шляхом їх обробки в полірувальних травниках необхідне обов'язкове знежирення поверхні. Оскільки енергія активації хімічної реакції залежить від неоднорідності поверхні, швидкість травлення чутлива до стану поверхні. Оскільки різним кристалографічним площинам структури кремнію властиве різне значення енергії активації хімічної реакції, то швидкість травлення залежить від орієнтації пластин, а також від температури.

Для досліджень процесів вирощування нанодротин Si на кремнійову підкладку орієнтації (111) було осаджено плівки золота різної товщини – від 4 до 10 нм. Дослідження в АСМ показали, що плівки були однорідними за структурою (рис. 1.13).

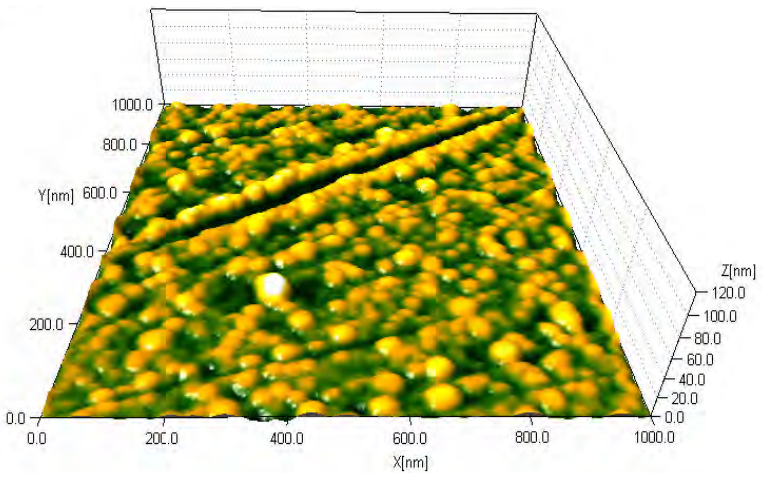


Рис. 1.13. Розподіл капель Si–Au на кремнійовій підкладці

Для одержання рівномірного розподілу золота у кристалах проводився відпал зразків протягом 30 хв за температури 600 ^{o}C з наступним охолодженням з швидкістю близько 3 град/хв. Після термообробки підкладок відбулась коагуляція золота у краплі (рис. 1.14). Порівнявши рис. 1.14 та рис. 1.15, бачимо, що середній діаметр крапель Si–Au істотно залежить від

товщини осадженої плівки, і зменшується від 100 до 40 нм зі зменшенням товщини плівки від 10 до 4 нм. Після проведення високотемпературного відпалу пластини і коагуляції напиленого шару у краплі отримуємо пластину для подальшого росту НК методом хімічного парового осадження.

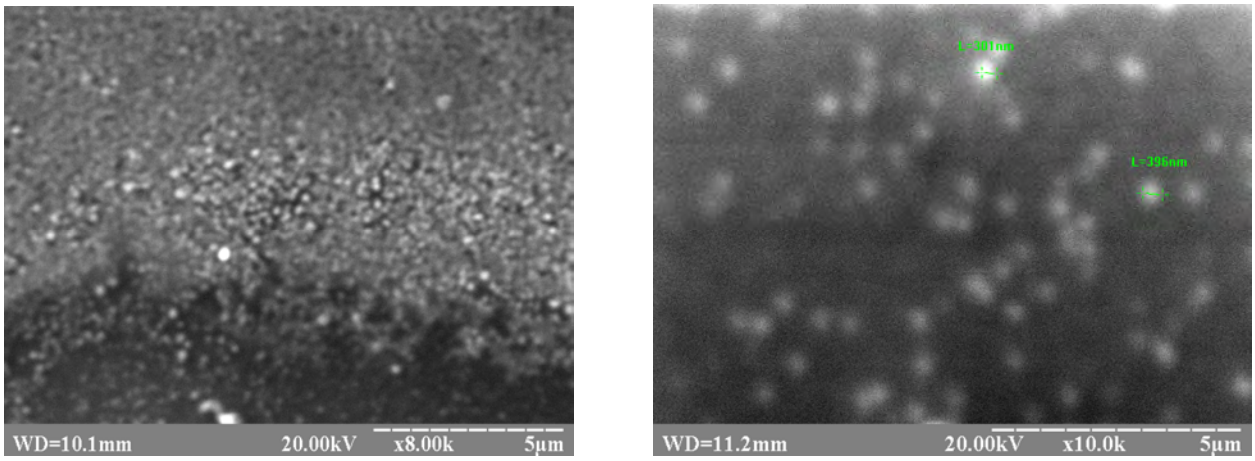
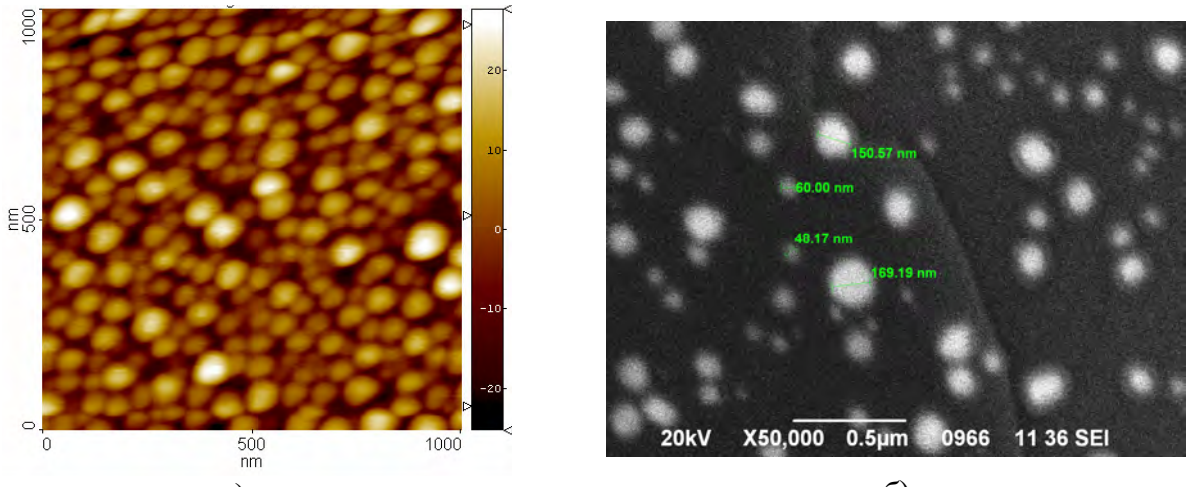


Рис. 1.14. Фотографії сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) крапель Si–Au після відпалу, товщина плівки 10 нм



а) *б*)

Рис. 1.15. Зображення АСМ (а) та СЕМ (б) крапель Si–Au після відпалу, товщина плівки 4 нм

Вирощування нанодротин Si проводили на кремнійових підкладках з різною товщиною золотої плівки – 10 нм та 4 нм. Аналіз ростових експериментів проводили з використанням методів електронної та атомно-силової мікроскопії.

Елемент	Масовий %	Атомний %
O K	9.14	15.67
Si K	85.61	83.60
Au M	5.25	0.73
Разом	100.00	

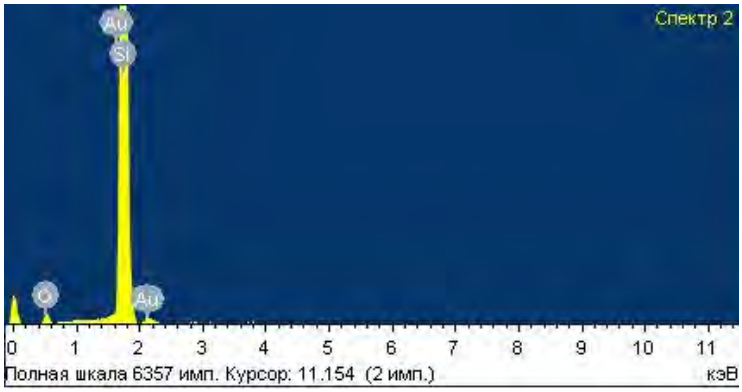
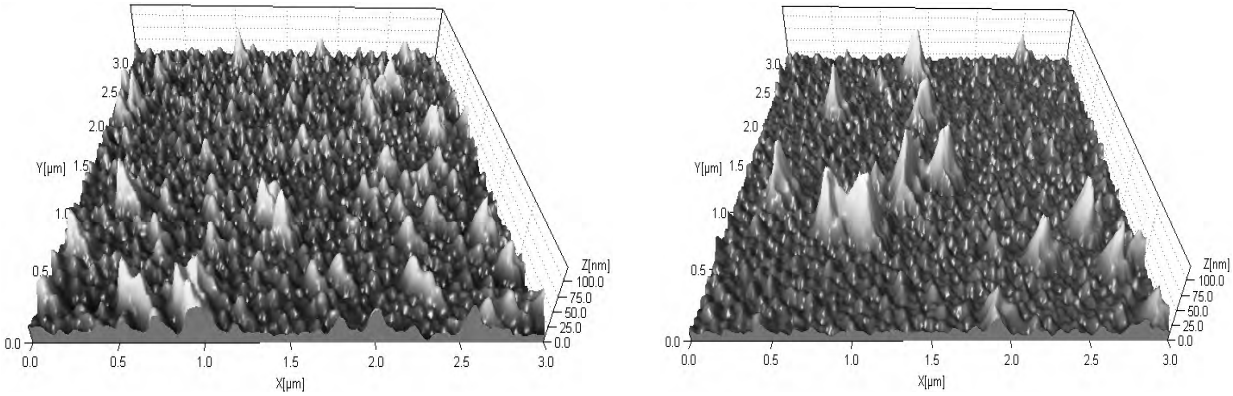
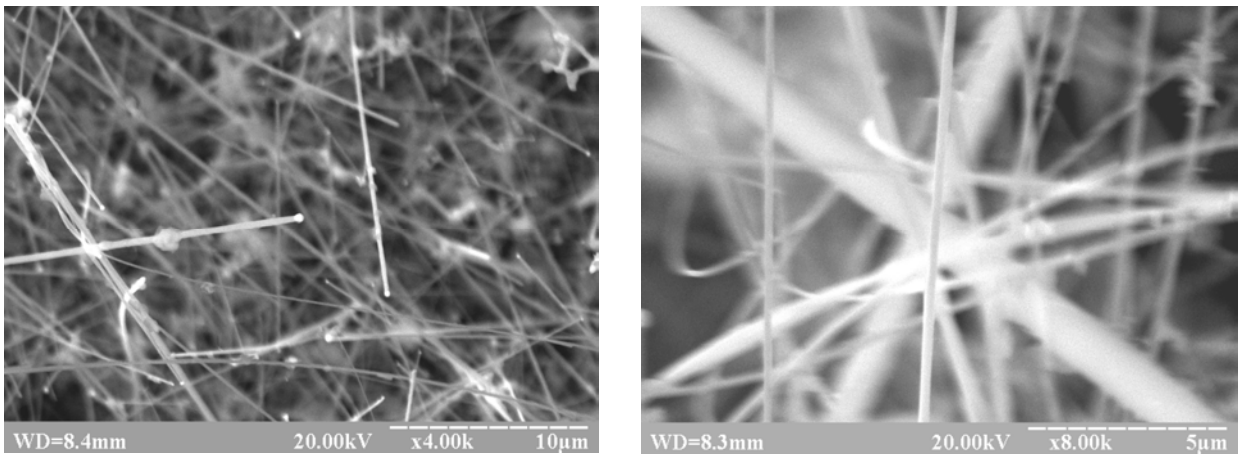


Рис. 1.16. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії



а) *б*)

Рис. 1.17. АСМ зображення п'єдесталів на Si підкладці з плівкою золота товщиною 10 нм: (а) – час росту 5 хв; (б) – час росту 10 хв



(а) *(б)*

Рис. 1.18. Фотографія нанодротин Si, одержаних у відкритій системі за умов:а) $T_{росту}$=580 ^oC, t=10 хв (товщина плівки золота 10 нм); б) $T_{росту}$ = 580^oC, t=5 хв (товщина плівки золота 4 нм)

Можна відзначити такі закономірності вирощування нанодротин кремнію:

1) на першій стадії росту на підкладці утворюється полікристалічний шар завтовшки приблизно 100–200 нм;
2) на другій стадії відбувається ріст нанодротів (рис. 1.18).

У результаті проведних експериментів [60] на пластині кремнію утворився масив п’єдесталів Si (рис. 1.17).

Також були спроби отримати регулярні ансамблі нанодротин [111]. Для цього за допомогою шаблону сформовано золоті комірки (рис. 1.19), на кожній з яких отримано масив ниткоподібних кристалів Si (рис. 1.20).

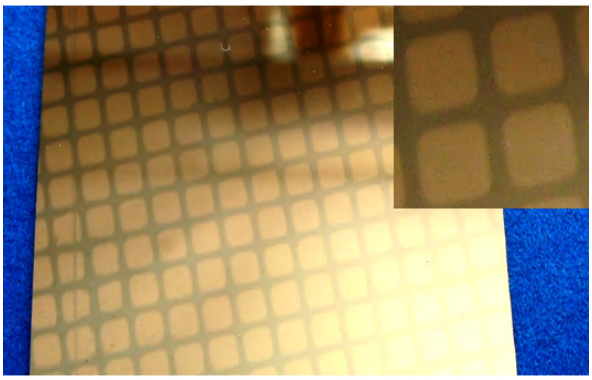


Рис. 1.19. Пластина з напиленою плівкою та сформованими комірками

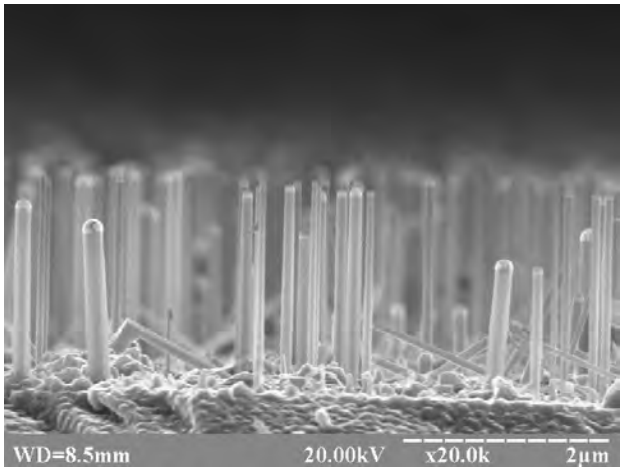


Рис. 1.20. СЕМ зображення регулярних нанодротин Si, одержаних у відкритій системі за умов: $T_{росту}$=580 ^{o}C, t=5 хв

На рис. 1.20 бачимо, що нанодротини Si мають невеликий розкид по діаметрах, сердній діаметр близько 600 нм. Результати наших досліджень показали, що середній діаметр нанодротин залежить від діаметра коагульованих нанокрапель Si–Au (рис. 1.18, рис. 1.20), а діаметр останніх – від товщини осадженої плівки золота, як це можна побачити, порівнявши

рис. 1.14 та рис. 1.15, а збільшення часу росту приводить до зростання діаметра нанодротин. Крім того, в результаті проведених експериментів встановлено, що на кремнійовій підкладці з плівкою золота завтовшки 10 нм за часу росту 5 хвилин з'явилися п'єдестали з середнім діаметром близько 60 нм. Збільшення часу вирощування до 10 хвилин призвело до появи п'єдесталів більшого діаметра – близько 100 нм. У наступному пункті приводиться аналіз ростових експериментів, а саме, радіального потовщення кристалів, що дасть можливість змоделювати кінетику процесу вирощування для прогнозування геометричних розмірів майбутніх кристалів, і тим самим визначити основні параметри цього процесу.

1.4.1. Аналіз кінетики радіального росту НК за ПРК механізмом

Згідно нестаціонарної теорії комбінованого росту [64] нанокристалів за механізмом "пара–рідина–кристал" процес осадження кремнію можна описати з урахуванням наступних кінетичних процесів (рис. 1.21):

I. Адсорбція й десорбція на поверхні краплі.
II. Дифузійний потік у краплю, що є сумою потоків часток, адсорбованих безпосередньо на бічних стінках й тих, що мігрували з поверхні підкладки.
III. Пошаровий ріст із рідкого розчину на границі рідина-кристал під краплею з урахуванням кінцевого розміру грані.
IV. Ріст на неактивованій поверхні підкладки.

Число часток напівпровідникового матеріалу в краплі N змінюється з часом завдяки чотирьом названим процесам. Збираючи всі внески разом, приходимо до наступного кінетичного рівняння [54]:

$$\frac{2\pi R^2}{\Omega_l}\frac{dR}{dt} = \pi R^2 \frac{V}{\Omega_S} - 2\pi R^2 \frac{r_l C_{eq}}{\tau_l}(\zeta + 1) - \pi R^2 \frac{V_L}{\Omega_S} + \frac{\pi R^2 V}{\Omega_S}\frac{R_*}{R} \qquad (1.5)$$

де R – радіус краплі (півсферичної форми); Ω_l – об'єм, який займають атоми каталізатора і напівпровідника у рідкій фазі; Ω_s – об'єм атома у твердій фазі; V – швидкість осадження газового потоку; r_l – відстань між частинками у

газовій фазі; ζ – величина перенасичення; V_L – потік атомів з рідинної фази в тверду; C_{eq} – рівноважна концентрація розчину; R_* – радіус збору (радіус збору адатомів).

Величина пересичення $\zeta=C/C_{eq}-1=x/x_{eq}-1$, де $x=N/(N_{Au}+N)$ – концентрація напівпровідникового матеріалу в розчині; N – число атомів напівпровідникового матеріалу в краплі; $x_{eq}=C_{eq}\Omega_l$ – рівноважна процентна концентрація за ростової температури поверхні T.

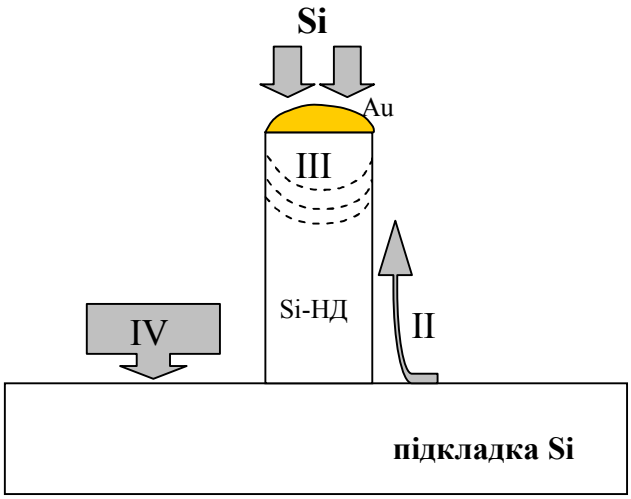


Рис.1.21. Схематичне зображення формування кремнійової нанодротини

У припущенні стаціонарного росту кристалів:

$$dR/dt \approx V \tag{1.6}$$

$$R_* \sim \lambda_s \tag{1.7}$$

де λ_s – ефективна дифузійна довжина осадження на поверхні кремнійової підкладки. Рівняння (1.5) з урахуванням (1.6) і (1.7) набуде вигляду:

$$\frac{2V}{\Omega_l}=\frac{V}{\Omega_S}-\frac{2r_l C_{eq}}{\tau_l}(\zeta+1)-\frac{V_L}{\Omega_S}+\frac{VR_*}{\Omega_S R} \tag{1.8}$$

Вважаємо, що крапля має форму півсфери і атоми каталізатора й напівпровідника займають у рідкій фазі однаковий об'єм Ω_l.

Для об'єму краплі маємо: $\Omega_{кр}=(2/3)\pi R^3=(N_{Au}+N)\Omega_l$.

З експериментальних результатів оцінено середній радіус краплі, який становив $R \sim 50$ нм, відповідно її об’єм:

$$\Omega_{кр}=(2/3)\pi R^3=(2/3)\cdot 3{,}14\cdot(50\cdot 10^{-9})^3=25\cdot 10^{-21}\ \text{см}^3$$

Вихідні дані: $\Omega_l \approx 3 \cdot 10^{-23}$ см^3; $\Omega_s \approx 2 \cdot 10^{-23}$ см^3; $r_l \approx 100$ нм; $V_L \approx 1$ нм/с; $\tau_l \approx 4$ с

$$V\left(\frac{R_*}{\Omega_S R} - \frac{2}{\Omega_l} + \frac{1}{\Omega_S}\right) = \frac{2 r_l C_{eq}}{\tau_l}(\zeta + 1) + \frac{V_L}{\Omega_S} \qquad (1.9)$$

Звівши рівняння (1.8) до вигляду (1.9) та підставивши усі вихідні дані, ми отримали таке значення швидкості потоку з газової фази, або швидкість радіального росту, $V \approx 0{,}03$ нм/с. Це означає, що при ростовому процесі тривалістю ~15 хв зразок (віскер) мав би потовстішати на 18 нм. При цьому величина перенасичення становила $\zeta = 0{,}33$.

Вважаючи, що швидкість росту нанокристалів пропорційна перенасиченню:

$$V = b \cdot \zeta^2, \qquad (1.10)$$

де b – кінетичний коефіцієнт кристалізації, можна оцінити його числове значення. У нашому випадку величина кінетичного коефіцієнту кристалізації дорівнює близько $3 \cdot 10^{-6}$ см/с. Одержані величини – пересичення, швидкість радіального росту, кінетичні коефіцієнти узгоджуються з літературними даними [9, 64]. Зважаючи на визначене значення пересичення, згідно рівняння (1.10) оцінено значення швидкості радіального росту НК. Результати оцінок представлено на рис. 1.22 [65, 66].

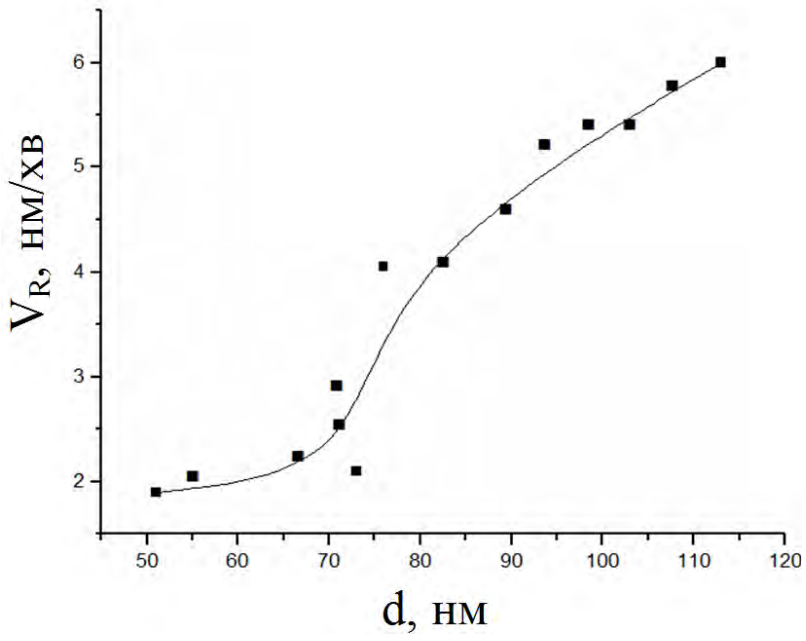


Рис. 1.22. Залежність швидкості радіального росту від діаметра НК Si

Як бачимо (рис. 1.22) швидкість радіального потовщення НК найменшого діаметра 50–70 нм дуже мала (менша 2 нм/хв.) і практично не залежить від діаметра. Натомість кристали більшого діаметра зазнають істотного потовщення за механізмом пара–кристал. Тобто, виходячи з отриманих даних, можна прогнозувати геометричні розміри ядра та оболонки кристала, що має практичне значення для створення радіальних гетероструктур на основі НК кремнію, придатних для фотоелектричних застосувань [67, 68].

1.4.2. Аналіз росту полікристалічного буферного шару

Одержана у попередньомсу параграфі величина швидкості радіального росту нанокристала Si повинна бути сумірною з швидкістю росту полікристалічного буферного шару, яким вкривається кремнієва підкладка. Тобто, якщо ростовий експеримент триває близько 10–15 хв, то згідно наших оцінок товщина буферного шару не повинна перевищувати 20–30 нм. Проте товщина буферного шару отримується у 5–10 разів більшою. Причиною сильної розбіжності експериментальних та оціночних результатів є двохстадійний ріст:

1) ріст буферного шару з швидкістю V_R^1 (нанодротин ще немає);
2) одночасний ріст нанодротів та буферного шару з швидкістю V_R^2.

Останню величину знайдено у попередньому параграфі V_R^2. Натомість $V_R^1 >> V_R^2$, що й приводить до утворення буферного шару.

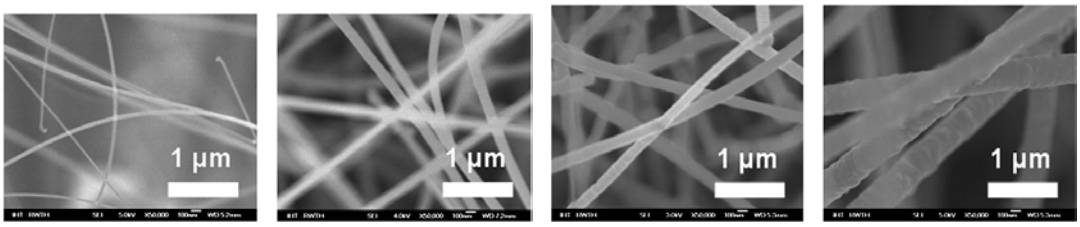
Отже, однією з основних технологічних задач одержання ансамблю регулярних нанодротин Si є усунення, або зведення до мінімуму першої стадії росту.

Для перевірки двоступеневого процесу осадження проведено експерименти із вирощування нанорозмірних ниткоподібних кристалів Si у закритій бромідній системі.

1.5. Особливості вирощування нанокристалів Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ у закритій системі

Для вирощування нанокристалів Si у закритій бромідній системі використовували установку, яку детально описано в [43]. Ростову ампулу поміщали у піч з градієнтом температури. Для перенесення кремнію в зону кристалізації, необхідно було створити градієнт концентрації, якого досягали внаслідок перепаду температур між зоною розчинення та зоною кристалізації (рис. 1.23). Як показали дослідження дифузійного масоперенесення кремнію у системі Si–Br [44], найбільш ефективне і стабільне масоперенесення створюється за градієнта температур ΔT=200–250 °C, температури зони розчинення 900 °C і сумарного тиску в системі P=0,1–1 атм. Для забезпечення такого тиску в системі задавали концентрацію брому, яка за температури 900 °C становила 0,5–1 мг/см^3. За цих умов температура зони кристалізації становила близько 650 °C. Тривалість процесу вирощування становила 15–30 хв.

а)



б)

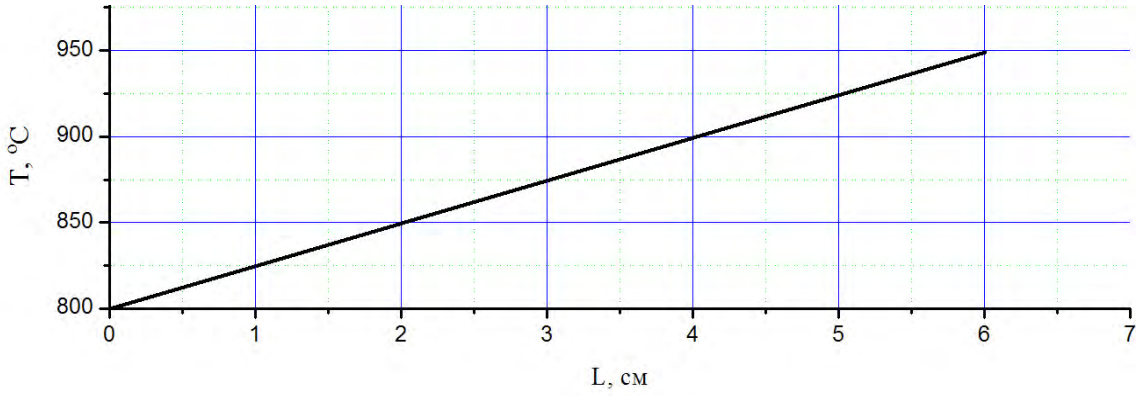
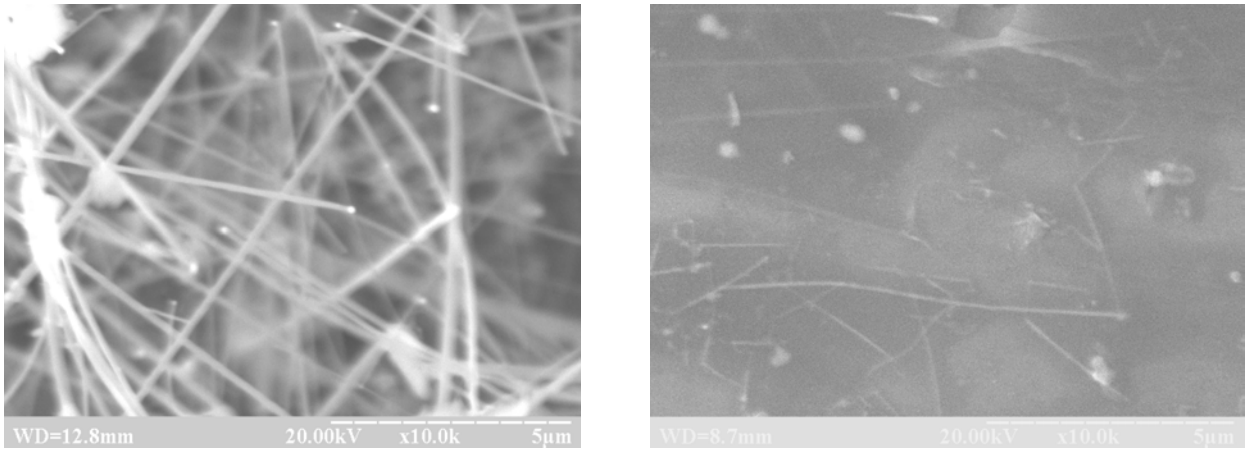


Рис. 1.23. Схематичне зображення вмісту ростової ампули (а) та розподіл температури по довжині зони кристалізації (б)

Після завантаження ампули (вихідний кремній, бром та кремнієва підкладка з попередньо нанесеною плівкою Au) її відкачували до тиску близько 10^{-5} мм рт. ст. Для запобігання відкачування парів Br ампулу поміщали в посудину Дюара зі скрапленим азотом. Після цього ампулу відпаювали і поміщали в резистивну електричну пічку типу СУОЛ-0,44/2 з регулюванням температури, щоб забезпечити вказані температурні режими для вирощування нанодротин Si.

Проведено низку ростових експериментів з різним часом термообробки t=5–30 хв, різною концентрацією транспортуючого агента n_{Br}=0,1–1 мг/см^3 та різною товщиною осадженої на підкладку золотої плівки.

Як показали експерименти, збільшення часу термообробки, товщини плівки та концентрації брому приводить до зростання середнього діаметра утворених НД Si (рис. 1.24).



а) *б)*

Рис. 1.24. Мікрофотографія нанодротин Si, одержаних у закритій бромідній системі за умов: а) $T_{росту}$= 630 ^oC, t=10 хв, n_{Br} = 1 мг/см3; б) $T_{росту}$= 630 ^oC, t=15 хв, n_{Br} =0,1 мг/см^3

На вершинах кристалів добре помітні застиглі краплі. Проведений мікрозондовий аналіз крапель показав, що це краплі сплаву Si–Au (рис. 1.25).

В усіх експериментах (як у відкритій так і у закритій системі) на першій стадії росту (коли нанокристалів ще немає) утворювався полікристалічний буферний шар. Дослідження рельєфу поверхні кремнієвої пластини показали, що діаметр крапель біля основи ~100 нм, а висота ~40 нм.

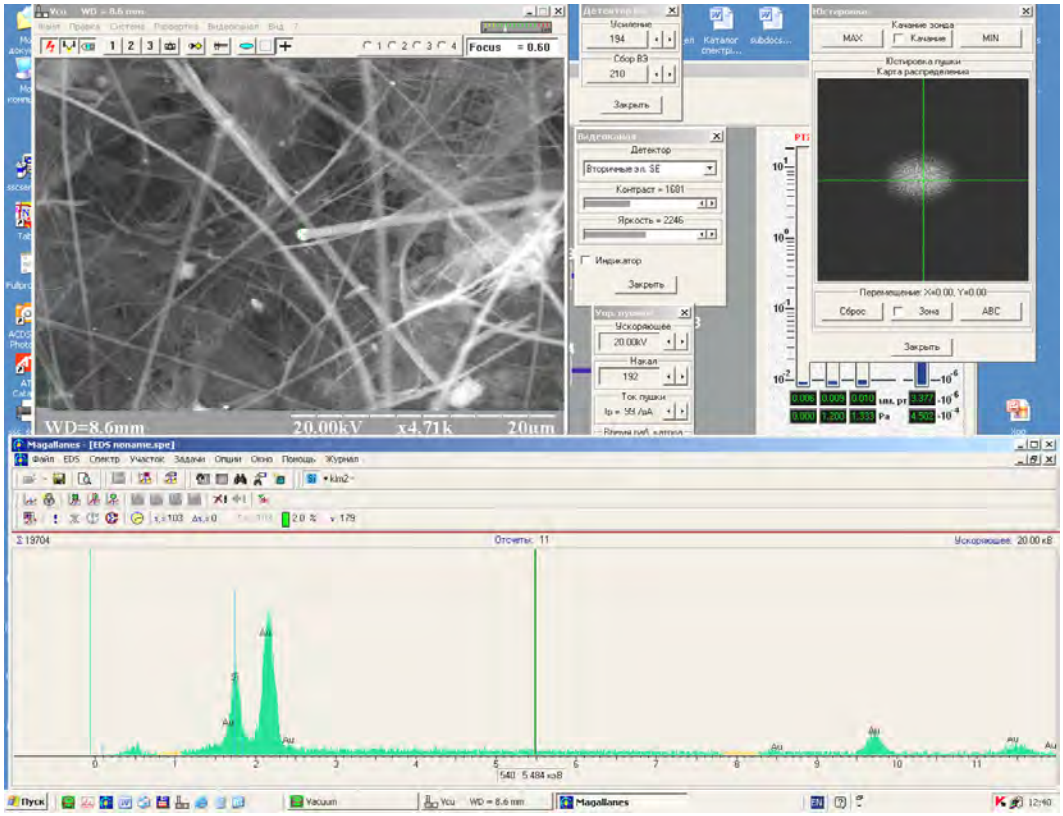


Рис. 1.25. Результати мікрозондового аналізу краплі на вершині нанокристала Si

Щодо дослідження умов вирощування полікристалічного буферного шару, було проведено дві серії експериментів:

1) вирощування нанодротів Si з надтонкої (1 нм) плівки золота;
2) вирощування нанодротів Si на підкладці з попередньо створеними лунками (рис. 1.26).

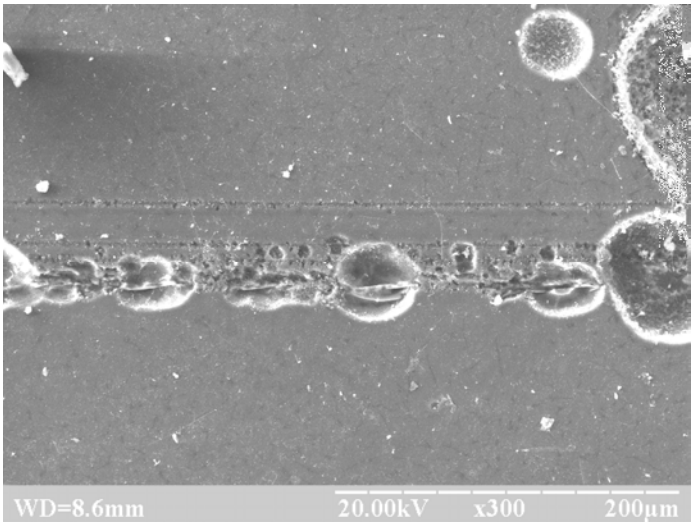


Рис. 1.26. Фотографія поверхні пластини кремнію з лунками

Обидві серії експериментів привели до утворення дендритної структури приповерхневого шару, з якої згодом починають ріст нанодротини Si. У першій серії (на підкладці з острівковою плівкою золота) середній розмір дендритів становить приблизно 100 нм (рис. 1.27). У другій серії експериментів (у лунках) утворюються короткі кільцеподібні аморфні нитки Si з середнім діаметром близько 500 нм (рис. 1.28). Аналіз елементного вмісту дендритів та аморфних ниток (рис. 1.30) показав наявність у них підвищеного вмісту кисню (до 2 % ат.). Можна припустити інший механізм утворення дендритної структури – зародкоутворення та ріст за участі SiO_2. Згодом на фоні аморфної фази чи дендритної основи починають з'являтися нанокристали Si з середнім діаметром близько 100 нм та 500 нм, відповідно (рис. 1.29).

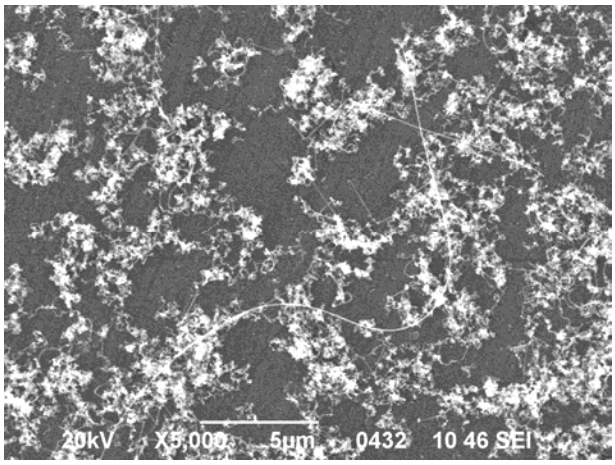


Рис. 1.27. Дендритні утворення на поверхні підкладки кремнію

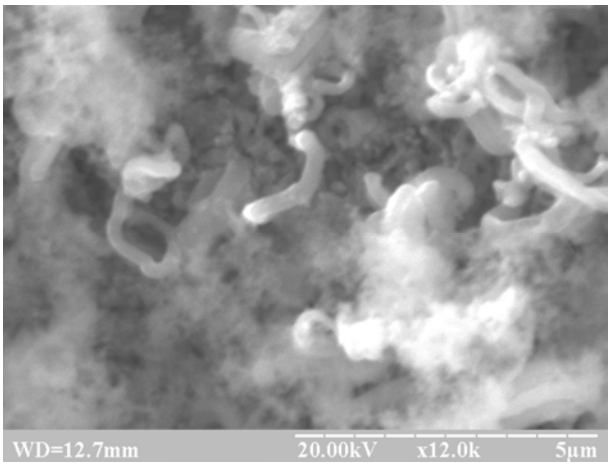


Рис. 1.28. Утворення аморфних ниток у лунках на підкладці кремнію

Рис. 1.29. Фотографія нанокристалів Si на стінках кварцової ампули, одержані у закритій бромідній системі

Тут слід зазначити, що лунки створювали ізотропним травленням з метою отримання якомога тонших НК (менше 1 мкм) у вигляді мостової структури (нанодротина, закріплена кінцями на двох берегах лунки). Це дало б інформацію не лише про контрольованість процесу орієнтованого вирощування нанорозмірних НК, але значно спростило б задачу створення омічних контактів до нанокристалів, чи, тим більше, до одиничного нанокристала, для дослідження їх властивостей без застосування спеціального не завжди доступного обладнання.

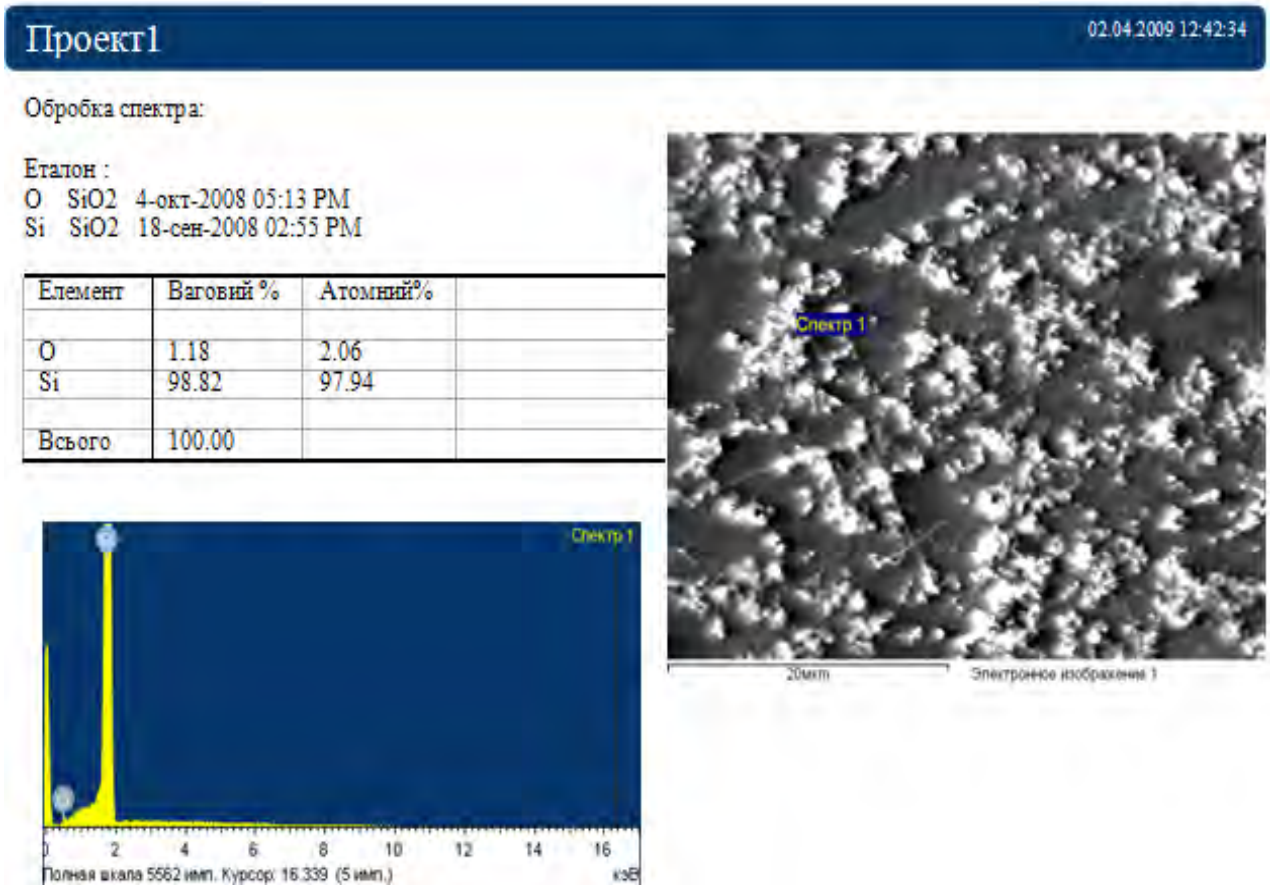


Рис. 1.30. Результати аналізу елементного вмісту дендритів

У наших дослідженнях для вирощування “тонких” НК в лунках ми виходили з таких міркувань. З [9] відомо, що у процесах вирощування НК, де діаметри крапель дорівнюють або менші 1 мкм суттєвим стає ефект Гіббса–Томсона, зміст якого у тому, що тиск насиченої пари над скривленою поверхнею вищий, ніж над плоскою, тобто:

$$p = p_0 \exp(\frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{kTd}), \qquad (1.11)$$

де d – діаметр кривизни, p_0 – тиск пари над плоскою поверхнею, Ω – питомий об'єм, $\alpha_{ПК}$ – питома вільна енергія фазової межі „пара–сконденсована фаза", k – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Відповідно, пересичення над скривленою поверхнею завжди нижче, ніж над плоскою, а при великій кривині поверхні може перетворитись в нуль. У загальному вигляді для вирощування НК за ПРК механізмом ефект Гіббса–Томсона можна записати у вигляді такої формули [9]:

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{kT}\frac{1}{d}, \qquad (1.12)$$

де $\Delta\mu$ – ефективна різниця хімічних потенціалів в паровій фазі та у ниткоподібному кристалі, $\Delta\mu_0$ – ця ж різниця над плоскою поверхнею, $\alpha_{ПК}$ – питома вільна енергія циліндричної (чи призматичної) поверхні НК на межі з парою.

Згідно методу кінетичного експерименту [9] ефективне пересичення в паровій фазі обернено пропорційне критичному діаметру НК, тобто:

$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{kT}\frac{1}{d_{кр}}, \qquad (1.13)$$

де $d_{кр}$ – деякий критичний діаметр, тобто діаметр, нижче якого НК не утворюються.

Результати експериментів показали, що у лунках утворились короткі кільцеподібні аморфні нитки Si з середнім діаметром близько 500 нм (див. рис. 1.28). Це означає, що насправді пересичення у лунках зменшилось, причому настільки, що доставки ростового матеріалу парогазової суміші, а відповідно й тиску насиченої пари в лунках, було недостатньо, аби сформувати структури з періодичною решіткою, тобто НК, і, як результат, утворились аморфні нитки. Тоді, виходячи з формули (1.12) за зменшення локального пересичення (тобто пересичення в лунках) зростає критичний діаметр утворених НК. З формули (1.12) можна оцінити локальне

пересичення в лунках, яке становило 0,03–0,05.

Оскільки пересичення в лунках зменшилось, то цілком слушно припустити, що у випуклих ділянках підкладки воно буде більшим. Такою ділянкою підвищеного локального пересичення є полікристалічний буферний шар, який, як зазначалось вище, є першою стадією росту ниткоподібних нанокристалів. На топограмі (рис. 1.31), яку отримали за допомогою АСМ, бачимо, що поверхня пластни кремнію є “горбкувата”, чи рельєфна, що є підтвердженням наявності полікристалічного буферного шару.

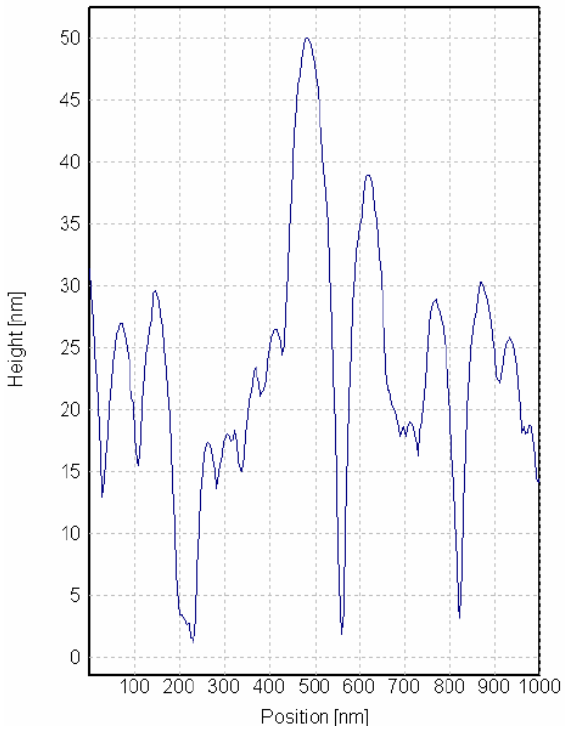


Рис.1.31. АСМ топограма поверхні підкладки кремнію після ростових екмпериментів

Якщо умовно описати рельєфність поверхні у вигляді кривої, то вона матиме вигляд кривої Ґаусса, і тоді стає зрозумілим, що локальне пересичення, згідно ефекту Гіббса–Томсона, дійсно більше в такій ділянці, ніж над плоскою поверхнею, чи тим більше, над кратерами чи лунками. Тому НК, які ростуть за наявності полікристалічного шару, мають менший критичний діаметр, а у лунках НК не утворюються взагалі (рис. 1.32).

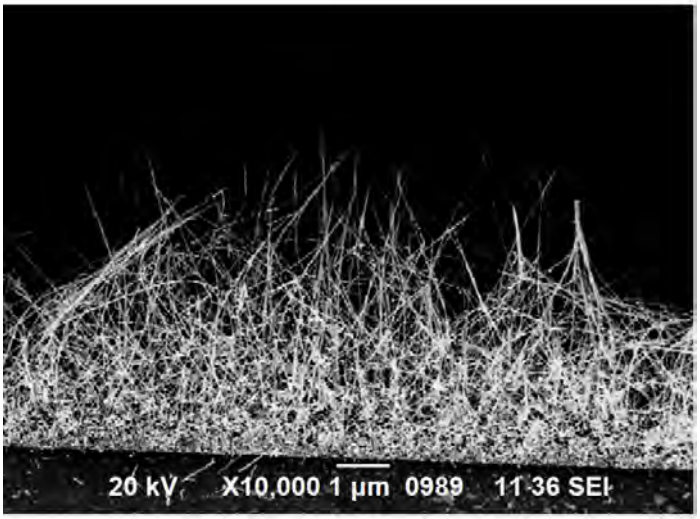


Рис. 1.32. Нанокристали Si, одержані у закритій бромідній системі

Основним недоліком ростових експериментів у закритій системі є одержання нерегулярного ансамблю нанодротів. Причиною є участь нанесеного на підкладку золота у хімічній транспортній реакції, у результаті чого утворені зародки Si–Au можуть швидко мігрувати по підкладці в інтервалі локального переохолодження, або по-новому перерозподілятися.

1.5.1. Аналіз кінетики аксіального росту НК за ПРК механізмом

Одним із методів, що дає змогу вивчити особливості росту кристалів та визначити кінетичні параметри процессу кристалізації, є метод кінетичного експерименту [9]. Використовуючи цей метод, можна визначити основні кінетичні параметри росту кристалів: швидкість росту, кінетичний коефіцієнт кристалізації, енергію кристалізації тощо. Основні кінетичні параметри росту НК Si досліджувались за температури кристалізації $T_{кр}$ = 870 К згідно методики, описаної в [9]. Швидкість росту (V) визначали як відношення довжини НК (L) до часу (t), упродовж якого відбувався ріст. Точність вимірювання геометричних розмірів НК становила ±5 нм.

Характерна залежність швидкості росту НК Si від їх діаметра в координатах $\sqrt{V}=f(1/d)$ наведена на рис. 1.33. Бачимо, що зі збільшенням діаметра кристалів швидкість їх росту зростає.

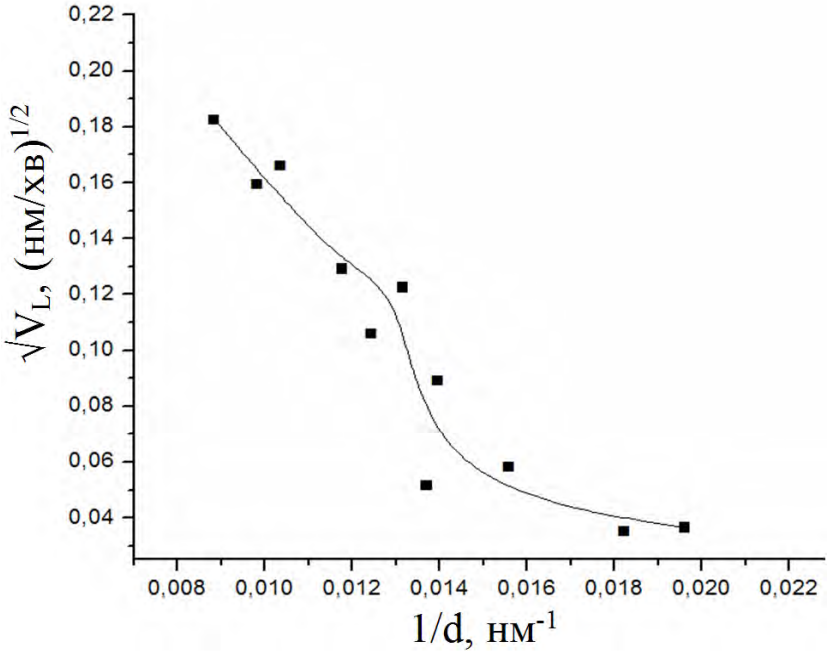


Рис. 1.33. Залежність швидкості аксіального росту від діаметра НК

У цьому разі швидкість аксіального росту НК Si описуватиметься наступним виразом [9]:

$$V_L = b\left[\left(\frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{kTd}\right)^2\right], \qquad (1.14)$$

де Ω – питомий об'єм атома, $\alpha_{пк}$ – питома вільна енергія фазової межі "пара-конденсована пара", значення яких відповідно дорівнює $7\cdot10^{-23}$ см^3 і 1230 ерг/см^2 [9], k – стала Больцмана, $\Delta\mu_o/kT$ – пересичення над плоскою поверхнею, d – діаметр НК, b – кінетичний коефіцієнт кристалізації.

Шляхом апроксимації залежності $\sqrt{V}$=f$(1/d)$ до перетину з віссю абсцис знаходимо критичний діаметр d≈45 нм. Під критичним діаметром розуміємо, що кристали з меншим діаметром, ніж критичний, не можуть утворюватися за таких умов росту. Далі, розв'язуючи рівняння (1.14) за умов V=0 і V≠0, знаходимо, що значення пересичення над плоскою поверхнею $\Delta\mu_o/kT$ та кінетичного коефіцієнта кристалізації b становить 0,162 та $4\cdot10^{-4}$ см·с$^{-1}$, відповідно [66]. Одержані значення добре узгоджуються з даними, отриманими у [9].

1.5.2. Аналіз експериментів з вирощування ниткопододібних нанокристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ у відкритій та закритій системах

Отже, в результаті проведення ряду експериментів у відкритій водневій проточній та закритій бромідній системах було отримано нанокристали Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ з середнім діаметром 300 нм. При цьому виявлено утворення полікристалічного буферного шару на підкладці, який є першою і, як виявилось, необхідною стадією процесу росту тонких НК.

Для достатньо тонких НК аксіальний ріст можна представити з урахуванням впливу ефекту Гіббса–Томсона. Згідно результатів роботи [9] швидкість росту нанокристалів Si описується виразом:

$$V = b\left[\left(\frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{kTd}\right)\right]^n \qquad (1.15)$$

де Ω – питомий об'єм, $\alpha_{ПК}$ – питома вільна енергія фазової границі "пара–сконденсована пара", значення яких відповідно дорівнює $7\cdot10^{-23}$ см^3 і 580 ерг/см^2 [9], k – стала Больцмана, Т – абсолютна температура, $\Delta\mu_o/kT$ – пересичення над плоскою поверхнею, b – кінетичний коефіцієнт кристалізації, d – діаметр утвореного кристала, n – показник степеня, який може змінюватися від 1 до 2.

З розгляду ефекта Гіббса–Томсона можна зробити два висновки щодо вирощування нанодротин:

1) наявність полікристалічного чи дендритного шару на підкладці є необхідною для утворення нанодротин. Внаслідок термодифузії атомів кремнію з вершин полікристалічного буферного шару створюються високі локальні пересичення у місцях зародження та подальшого росту нанодротин;
2) урахування ефекту Гіббса–Томсона дозволяє оцінити критичні (найменші) діаметри утворених нанодротів. Виходячи з формули

(1.15), критичний зародок $d_{кр}$ можна отримати за умови V=0:

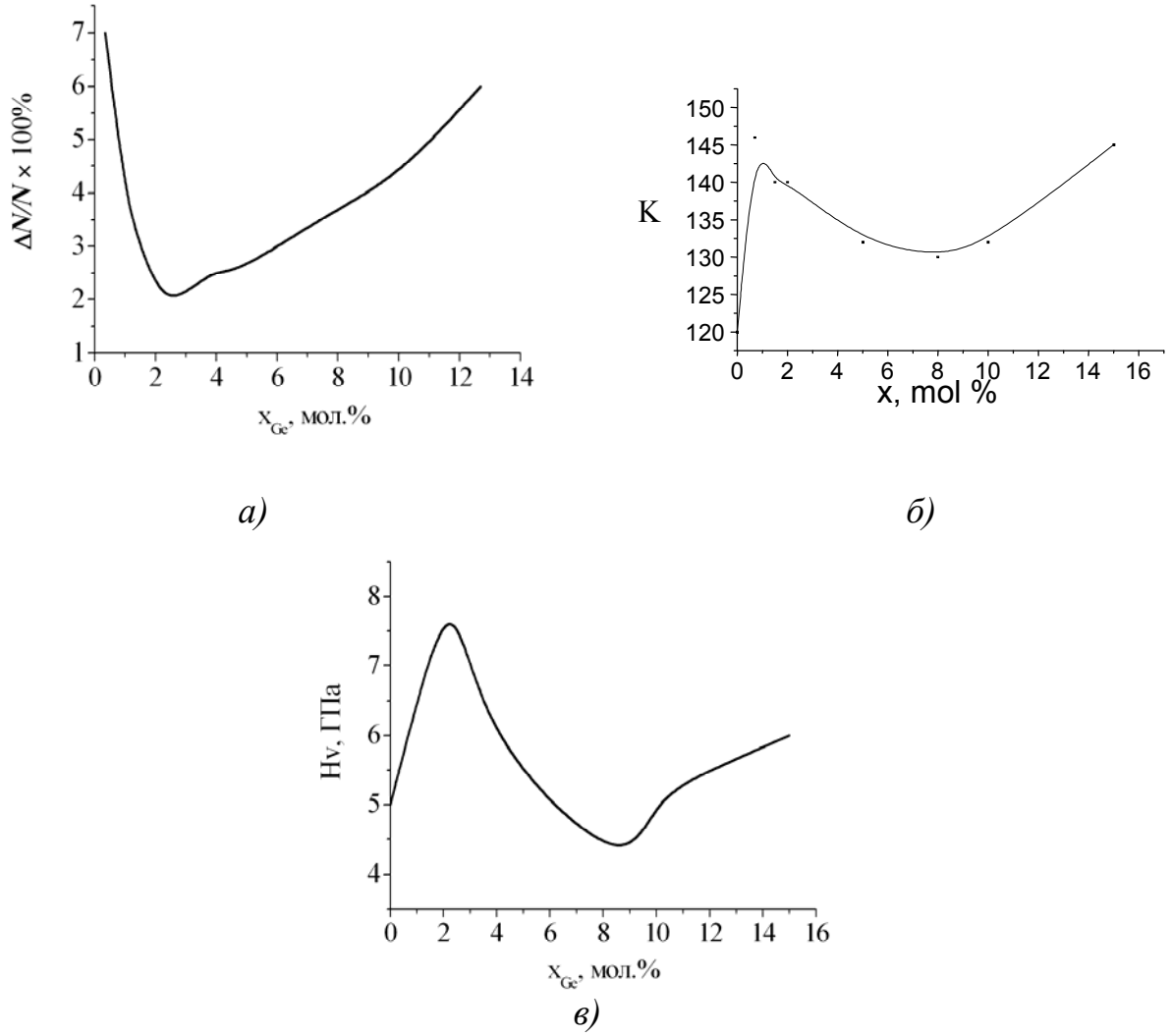
$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{4\Omega\alpha_{ПК}}{kTd_{кр}} \qquad (1.16)$$

Підставляючи у цю формулу ростові параметри, зокрема питомий об'єм атома кремнію Ω, величину поверхневої енергії $\alpha_{пк}$, наведені вище, та температуру вирощування Т≈870 К, отримуємо, що критичний діаметр нанокристалів $d_{кр}$=45 нм і відповідає пересиченню в парі $\Delta\mu_o/kT$≈0,33. Ця величина пересичення відповідає умовам проведення ростових експериментів. Тому, навіть коли товщина нанесеної плівки золота була мінімальною і розмір коагульованих крапель Si-Au становив 10–20 нм, найменший діаметр утворених нанокристалів був більший ніж 45 нм.

1.6. Аналіз однорідності НК $Si_{1-x}Ge_x$ за складом твердого розчину та впливу вмісту германію на їх параметри

Ступінь однорідності твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ за складом ($\Delta x/x_{Ge}$) досліджувався в [51] методом мікрозондового аналізу за допомогою установки «Camebax» скануванням поверхні зондом діаметром 2 мкм з кроком (10–15) мкм вздовж осі росту НК. Результати аналізу наведено на рис. 1.34, а.

З рисунка 1.34 а зрозуміло, що найбільш однорідними за вмістом германію є ниткоподібні кристали твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$, які відповідають складу x = 0,02. З іншого боку, як показали дослідження механічних властивостей ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$, саме зразки такого складу характеризуються максимальною величиною коефіцієнта тензочутливості (рис.1.34, б) та мікротвердості (рис. 1.34, в).



а) *б)*

в)

Рис.1.34. Залежність відносної зміни вмісту германію (а), коефіцієнта тензочутливості (ρ=0,1 Ом×см, Т=300К) (б) та мікротвердості (в) від складу твердого розчину НК $Si_{1-x}Ge_x$ [76]

Одержані результати свідчать про те, що однорідний розподіл германію у зразках забезпечує найкращі міцнісні характеристики, тоді як флуктуації складу ймовірно приводять до появи внутрішніх нагпружень у кристалі, що загалом погіршує його міцність.

Виходячи з аналізу експериментальних даних для гетерогенних систем кремній-бор і германій-бор, у розрахунках рівноважного складу газової фази системи Si-Ge-Br у газовій фазі необхідно враховувати такі сполуки: моно-, ди-, три- і тетраброміди кремнію і германію, а також молекулярний і атомарний бром. Необхідно зауважити, що у всьому діапазоні значень х

(вміст германію) в досліджуваному інтервалі температур тетрабромід германію практично відсутній у рівноважній газовій фазі. Тому найбільш ймовірними реакціями, за якими відбувається транспортування кремнію і германію в бромідній системі, є наступні:

$$Si + 3SiBr_4 = 4SiBr_3 \quad (1.17)$$

$$Ge + SiBr_4 = GeBr_2 + SiBr_2 \quad (1.18)$$

За різних значень вмісту германію в твердому розчині $Si_{1-x}Ge_x$ вклад кожної реакції в загальне транспортування речовини буде різним, що забезпечує можливість вирощування НК твердого розчину різного складу. Під час вирощування НК $Si_{1-x}Ge_x$ на основі кремнію домінуючою повинна бути реакція (1.17). Згідно даних роботи [69] концентрацію германію в шихті змінювали від 1 до 11 ат. %. Визначений за допомогою методу мікрозондового аналізу вміст германію у вирощених кристалах становив x = 0,01÷0,11. Вміст германію в НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ визначався згідно еріментально отриманого нами співвідношення:

$$N_{out} = 0,1\ N_{in}\ , \quad (1.19)$$

де N_{in} – концентрація германію, завантаженого в ампулу, N_{out} – реальна концентрація германію у вирощених кристалах $Si_{1-x}Ge_x$.

Отже, проведений аналіз параметрів НК $Si_{1-x}Ge_x$ від складу твердого розчину дав нам змогу рекомендувати для застосування в сенсорах механічних величин кристали з вмістом германію близьким до x = 0,02 [51].

1.7. Вибір легуючої домішки під час вирощування НК $Si_{1-x}Ge_x$

Для вибору оптимального ступеня легування в роботі [47] проводились дослідження НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ з різним складом на основі кремнію, вміст германію в яких змінювався в інтервалі x=0,01÷0,11. Легування НК здійснювалося в процесі росту домішкою бору, а також золотом, що використовувалось як ініціатор росту. Вміст золота в ампулі був постійним (5×10^{-2} мг/см^3).

Аксіальний ріст НК забезпечується механізмом пара-рідина-кристал, у якому домішки відіграють домінуючу роль [70-72]. Здебільшого ініціаторами росту НК є домішки з малою розчинністю в матеріалі, наприклад, Cu, Ag, Pt, Au для твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ [47, 71]. У результаті росту вони входять у кристал у незначній кількості. Для управління електрофізичними властивостями НК $Si_{1-x}Ge_x$ використовують складне легування: під час вирощування поряд з ініціаторами росту вводять домішки із значною розчинністю, наприклад, вводять домішки B, P, As тощо [47]. Здебільшого у більшості робіт з моделювання процесу вирощування НК Si чи $Si_{1-x}Ge_x$ враховуються та аналізуються лише параметри домішки ініціатора росту. В цьому разі вважається, що легуюча домішка визначає електрофізичні параметри кристалів, а на ростові характеристики (геометрія, морфологія) не впливає.

На думку авторів [47] під час вивчення умов вирощування НК $Si_{1-x}Ge_x$ необхідно враховувати їх легування комплексом домішок. З цією метою автори [47] використали так званий ефективний коефіцієнт активності домішок ($К_a$), який за складного легування кристалів визначався як добуток парціальних коефіцієнтів активності окремих домішок ($К_{ai}$, i=1,2...n).

$$К_a = К_{a1} \cdot К_{a2} \cdot \ldots \cdot К_{an} , \qquad (1.20)$$

де $К_{ai}$ розраховували за формулою [73, 74]:

$$kT \ln(1/К_{ai}) = (1-x) \cdot E' + ED , \qquad (1.21)$$

де x – молярний вміст *i*-ої домішки в матеріалі, E' – енергія, необхідна для заміщення атома кремнію чи германію на відповідний атом домішки; ED – енергія деформації гратки.

Для апробації запропонованої методики було проведено ряд експериментів з вирощування НК Si-Ge з використанням домішок Ni, Pt, Se, Au як ініціаторів росту та легуючих домішок B, Zn, Mn, La, Hf та їх комбінацій для з'ясування їх впливу на морфологію та особливості росту

кристалів [47]. Результати експериментів, а також розраховані значення ефективних коефіцієнтів активності домішок наведені в таблиці 1.2 [75].

Як зрозуміло з табл. 1.2, спостерігається кореляція між ефективним коефіцієнтом активності домішок, геометричними розмірами та морфологією утворених кристалів. Зокрема, із зменшенням ефективного коефіцієнта домішок від $2{,}5\cdot10^{-3}$ до 10^{-6}–10^{-10} відбуваються такі зміни:

- а) розмір НК зростає від 0,1-1,0 мкм до 50,0-100,0 мкм;
- б) морфологія НК змінюється від квазіциліндричної у субмікронних НК (за $К_а \approx 10^{-2}$) до пластинок та двійників (за $К_а = 10^{-3}$–10^{-6}) і далі до НК великого діаметра (за $К_а = 10^{-6}$ - 10^{-10}).

Таблиця 1.2

Деякі технологічні параметри легованих НК $Si_{1-x}Ge_x$ [47]

Тип домішки та концентрація n, мг/см^3	**$К_а$**	**Питомий опір ρ, Ом×см**	**Розмір і форма ниткоподібних кристалів (НК)**
Ni ($2{,}7\cdot10^{-1}$), Pt ($1{,}3\cdot10^{-1}$)	0,025	–	Субмікронні
Ni ($5\cdot10^{-2}$), Pt ($8\cdot10^{-2}$)	0,025	0,2	Тонкі та субмікронні
Ni ($4\cdot10^{-2}$), B ($2{,}4\cdot10^{-2}$)	0,005	0,007	Тонкі
Ni ($1{,}5\cdot10^{-2}$), B ($5\cdot10^{-2}$)	0,005	0,001–0,005	Пластинки та НК
Se (10^{-1}), B ($2{,}4\cdot10^{-2}$)	0,001	0,01	Пластинки та НК
Ni ($2\cdot10^{-1}$), Mn ($7\cdot10^{-2}$)	$5\cdot10^{-4}$	700	Пластинки та НК, діаметр <15 мкм)
Ni ($2\cdot10^{-1}$), Pt ($8\cdot10^{-2}$), Mn ($7\cdot10^{-2}$)	$5\cdot10^{-6}$	1,0	Тонкі і товсті НК
Au ($2\cdot10^{-3}$), B ($4\cdot10^{-2}$), Pt ($5\cdot10^{-2}$)	$5\cdot10^{-6}$	0,04	НК, діаметр <50 мкм
La ($6\cdot10^{-2}$), Au ($2\cdot10^{-2}$)	10^{-10}	130	НК, діаметр ~50 мкм
Zn ($4\cdot10^{-2}$), Hf ($4\cdot10^{-2}$), Au ($2\cdot10^{-2}$)	10^{-10}	0,01–0,3	НК, діаметр ~100 мкм

Отже, ефективний коефіцієнт активності домішок можна використовувати як характеристичний параметр росту мікрокристалів певного діаметра і морфології. Отриману закономірність можна пояснити виходячи з таких міркувань. Високий коефіцієнт активності домішки означає сильну взаємодію атомів домішки з поверхнею кремнію. В результаті після коагуляції плівки металлу-ініціатора у краплі утворюються відносно малі зародки, які дають початок росту нанодротам малого діаметра. Натомість низький коефіцієнт активності домішки приводить до коагуляції плівки у великі краплі і, відповідно, до росту кристалів великого діаметра.

Як засвідчили проведені дослідження, морфологія ниткоподібних мікрокристалів $Si_{1-x}Ge_x$, вирощених методом ХТР в закритій бромідній системі, залежить від типу і концентрації легуючих домішок. Легування домішками Ni+Pt, Ni+B забезпечує утворення субмікронних НК. Комбінації домішок Se+B, Ni+Mn забезпечує утворення пластинок. Ниткоподібні кристали з діаметрами 10-100 мкм утворюються під час легування комбінаціями домішок Au, La, Hf, Zn.

На завершення необхідно зазначити, що вище описані засади та методи можна застосовувати для вирощування ниткоподібних кристалів складніших напівпровідникових матеріалів. Зокрема, були отримані та досліджені умови вирощування, структурні, електрофізичні та оптичні властивості НК PbTe [76–78], CdTe [77, 78], $Hg_xCd_{1-x}S$ [79], GaAs, GaPAs [80, 81], InSb та InAs [82–86].

****

Отже, в розділі представлено основні методи та механізми вирощування ниткоподібних кристалів. Увага загалом зосереджена на вирощуванні НК Si, Ge та $Si_{1-x}Ge_x$ з газової фази. Описані механізми напрямленого росту НК: 1) механізм пара-рідина-кристал, який використовують у ростових методах за участю металу-каталізатора; 2) механізм осьової гвинтової дислокації; 3) механізм росту НД Si за посередництвом окису SiO_2. Останні два механізми характерні для методів

росту, де каталізатор не застосовують. Показано, що складна структура НД у вигляді кристалічного ядра Si і нанопористої оболонки SiO_x свідчить на користь росту за посередництвом окислу. В результаті проведеного аналізу літературних джерел підкреслюється, що для кожного методу вирощування існує певний мінімальний критичний діаметр НД. Зокрема, за вирощування НД Si з використанням газової суміші $SiCl_4/H_2$ мінімальний діаметр НД становить 20 нм; з використанням газової суміші SiH_4/H_2 критичний діаметр НД становить 7 нм, а за посередництвом окису SiO_2 можливе одержання НД Si ще меншого діаметра.

На основі проведених експериментів проаналізовано умови вирощування НК $Si_{1-x}Ge_x$ різного діаметра, складу та легування. Зокрема показано, що НК різного діамера мають різну швидкість росту. Максимальна швидкість росту характерна для кристалів з діаметром ~ 1 мкм. Отримана експериментально залежність швидкості росту від діаметра кристалів вказує на зміну механізму росту НК під час переходу від субмікронних кристалів до НК більшого діаметра. У результаті проведення низки експериментів у відкритій водневій проточній та закритій бромідній системах отримано ансамблі НК Si з середнім діаметром 300 нм. Показано, що середній діаметр нанокристалів залежить від діаметра коагульованих нанокрапель Si–Au, а діаметр останніх – від товщини осадженої плівки золота, при цьому збільшення часу росту приводить до зростання діаметра нанодротин. Показано, що швидкість радіального потовщення НК найменшого діаметра дуже мала і практично не залежить від діаметра. Натомість кристали більшого діаметра зазнають істотного потовщення за механізмом пара–кристал. Тобто, виходячи з отриманих даних, можна прогнозувати геометричні розміри ядра та оболонки кристала, що має практичне значення для створення радіальних гетероструктур на основі нанорозмірних НК кремнію придатних для фотоелектричних застосувань. Проведено моделювання кінетики процесу вирощування, яке дає можливість прогнозувати геометричні розміри майбутніх кристалів, виходячи з оцінки

основних параметрів цього процесу. На основі моделювання аксіального росту кремнієвих ниткоподібних кристалів методом хімічного парового осадження у закритій системі визначено мінімальний критичний діаметр нанокристалів (порядку 45 нм), який лімітується граничним пересиченням у системі. Показано, що на першій стадії процесу вирощування нанодротин кремнію методом парового осадження поверхня кремнієвої підкладки вкривається полікристалічним буферним шаром, який є джерелом високого локального пересичення в ділянках утворення нанодротин, що дає можливість зменшити діаметр нанодротин до квантових розмірів.

Аналіз мікротвердості і розподілу домішки Ge вздовж кристалу твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ з мольним вмістом 0,1 – 11 % показав, що найкращі механічні характеристики та мінімальний розкид домішки мають кристали з мольним вмістом 2%. Результати дослідження складного легування НК дозволили встановити можливість впливу на морфологію та діаметр кристалів за допомогою вибору відповідного легування. Запропоновано враховувати комплексне легування кристалів за допомогою ефективного коефіцієнту активності домішок. Зокрема показано, що одержання нанодротин $Si_{1-x}Ge_x$ можливе за високих коефіцієнтів активності домішок $Ka>2,5\cdot10^{-3}$. Зниження коефіцієнта активності домішок приводить до збільшення діаметра НК до 50–100 мкм, що необхідно для створення сенсорів фізичних величин.

Розділ 2
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛАХ Si ТА SiGe

Властивості ниткоподібних кристалів, особливо кристалів субмікронних розмірів істотно залежать від стану поверхні, вмісту та розподілу домішок вздовж радіуса НК. Незважаючи на численні дослідження електрофізичних властивостей НК Si та Si-Ge, сьогодні відомості про розподіл домішок у кристалах є обмежені в літературі. В той же час їх знання є необхідним для прогнозування вихідних характеристик та створення сенсорів фізичних величин на основі НК.

У розділі представлено результати дослідження кристалічної структури, елементного вмісту об'єму та поверхні ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$. Зокрема, застосовано методики визначення елементного вмісту (мікро-зондовий аналіз, іонна мас-спектроскопія) та розподілу домішок вздовж радіусу кристалів (оже-спектроскопія з поступовим травленням поверхневих шарів іонами Ar^+). Одним з методів, який на нашу думку, в деякій мірі може дозволити визначити вміст магнітних домішок у кристалах є дослідження магнітної сприйнятливості (МС, χ) НК.

2.1. Кристалічна структура ниткоподібних кристалів

Сьогодні відомо, що ниткоподібні кристали нанометрових діаметрів більшості напівпровідникових матеріалів, зокрема НД Si – це гетеростуктури з кристалічним ядром і оболонкою [11, 87–90]. Оболонка може мати відмінну від ядра структуру та елементний склад, зокрема може бути аморфною [10]. В роботах [70, 91–92] було вперше підкреслено гетероприроду ниткоподібних кристалів Si та SiGe. З цього часу проводилося чимало досліджень структури ядра і оболонки. Зокрема було показано [11], що у нанодротах з діаметрами менших від критичного може спостерігатися поява гексагональної сингонії, пов'язана з проявом ефекту квантування розміру. У

табл. 2.1. наведені параметри нанодротів різних матеріалів, зокрема в останньому стовпці критичні радіуси нанодротів, за яких відбувається перехід від кубічної до гексагональної сингонії.

Таблиця 2.1

Параметри нанодротів різних матеріалів, у яких спостерігається поява гексагональної сингонії [11]

Матеріал	Елементарний об'єм, нм^3	Тип грані	Поверхнева енергія, Дж/м^2	Радіус, нм
AlSb	0.0567	(110)	1.3	24-27
GaSb	0.0567	(110)	1.1	20
InSb	0.068	(110)	0.75	20
AlAs	0.0451	(110)	1.8	31-45
GaAs	0.0451	(110)	1.5	18-25
InAs	0.0567	(110)	1	33-50
AlP	0.0398	(110)	2.4	52-83
GaP	0.040	(110)	2	27-43
InP	0.0506	(110)	1.3	60
Si	0.020	(110)	1.43-1.7	15-21
Si	0.020	(211)	1.31	14-16

У роботах [52, 94–97] показано, що у ниткоподібних кристалах Si субмікронного діаметра спостерігається зменшення параметра гратки із зменшенням діаметра кристалів. Виявлене зменшення параметра гратки пояснювалося стисканням ядра кристала за рахунок дії лапласівського стиску [52, 94]. Ці висновки були зроблені, спираючись на ґрунтовний аналіз розмірних ефектів у напівпровідникових наноструктурах, проведений у [98].

Проведене дослідження оптичних властивостей, зокрема спектрів відбивання та фотолюмінесценції субмікронних ниткоподібних кристалів Si показали нові нехарактерні для масивних зразків кремнію властивості: появу

видимої люмінесценції, подібної до люмінесценції пористого кремнію, яка не затухає навіть за кімнатної температури, виникнення нової екситонної смуги з енергією 1,139 еВ, поява сильної деполяризації світла при відбиванні від ансамблю НД [53, 99, 100]. Усі ці ефекти пов'язувалися з особливостями кристалічної структури нанопористої оболонки.

Незважаючи на інтенсивні дослідження механізмів росту, кристалічної структури, елементного вмісту НД Si, до сих пір відомості про структуру нанопористої оболонки, а також природу її виникнення обмежені. Зокрема, автори роботи [101] пояснюють виникнення оболонки механізмом росту кристалів за посередництвом власного оксиду (див. рис.2.1б). Тоді на поверхні кристалу присутній шар SiO_x, через який відбувається кристалізація кремнію у ядрі НД. Однак, таким механізмом добре пояснюється утворення коротких ланцюжків (рис.2.1.б). Натомість для пояснення утворення довгих кристалів авторам [23] довелося повернутися до відомого механізму пара-рідина-кристал (ПРК) (див. рис.2.1 а), який не враховує вирощування оболонки.

Отже, на сьогодні немає чіткої картини про структуру та елементний вміст нанопористої оболонки в нанодротах кремнію, розмиті уявлення про природу та механізми її утворення.

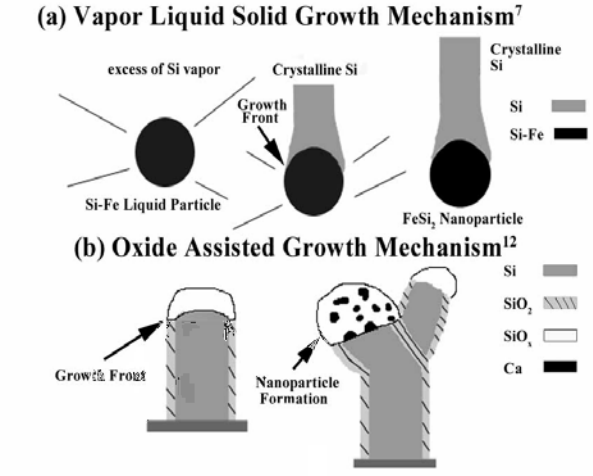


Рис. 2.1. Комбінована дія ПРК механізму (а) та механізму росту за посередництвом оксиду (б) в одному технологічному експерименті [101]

2.1.1. Дослідження структури нанопористої оболонки субмікронних ниткоподібних кристалів кремнію

Дослідження структури нанопористої оболонки ниткоподібних кристалів кремнію проводилося за допомогою методів електронної мікроскопії – HRTEM та STM [102]. Високо роздільна електронна мікроскопія (HRTEM) здійснювалася з використанням трансмісійного мікроскопа Philips CM 200 UT instrument та скануючого електронного мікроскопа Hitachi SEM S806 [70, 91-93].

На основі проведених досліджень можна виділити два характерні типи оболонок. На рис. 2.2. зображено ниткоподібний кристал Si з оболонкою першого типу, а на рис. 2.3 – з оболонкою другого типу. Як зрозуміло з рис. 2.2 і 2.3, оболонка першого типу є гладкою, тоді як оболонка другого типу є шорсткою, однак варто відзначити наявність певної періодичності вздовж кристалу. Про утворення субмікронних кристалів з періодичною нестійкістю повідомляли ще раніше у роботі [9]. Проте, автори [9] приписували періодичну нестійкість усьому кристалу, тоді як з рис.2.3, а видно, що це лише особливість оболонки.

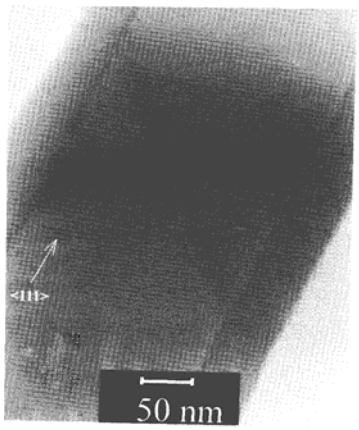
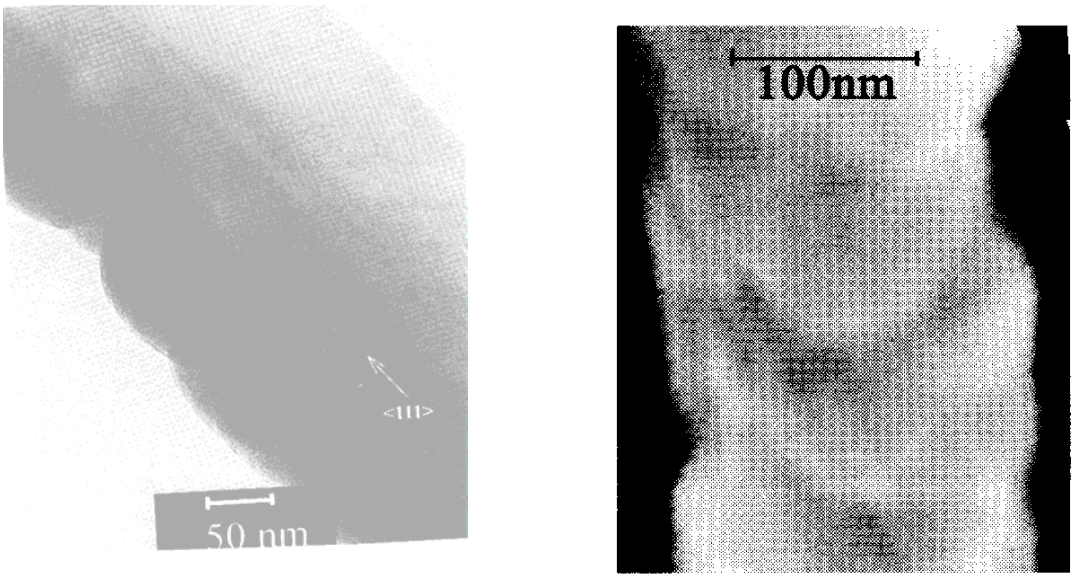


Рис.2.2. Поперечний перетин ниткоподібного кристала Si. З обох боків видно нанопористу оболонку. Темні смуги всередині ядра кристала вказують, що це двійник



а) *б)*

Рис.2.3. Ниткоподібний кристал з нанопористою оболонкою: (а) у верхньому правому куті – кристалічне ядро, внизу – шари оболонки; (б) періодична нестійкість оболонки кристала

Нижче зупинимось детальніше на аналізі кристалічної структури оболонки. У цьому зв'язку необхідно відзначити, що усі типи оболонок містять певним чином впорядковані нанопори (див. рис. 2.4). Характерною відмінністю між ними є середній розмір пор і стінок між порами, а також товщина оболонки.

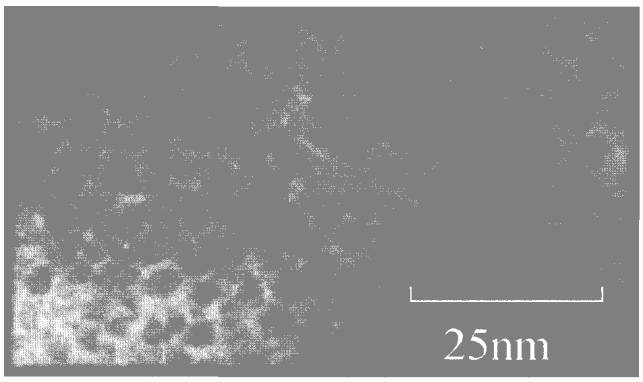


Рис. 2.4. Впорядкування пор в нанопористій оболонці ниткоподібного кристала кремнію

Зрозуміло, що оболонки згаданих вище двох типів відрізняються кристалічною структурою. Для оболонки першого типу характерний малий розмір пор та стінок між ними ~ 0,4 нм (рис.2.5). Товщина оболонки залежить від діаметра кристала і змінюється від 10 до 300 нм. В оболонці другого типу характерні розміри пор можуть істотно відрізнятися і змінюються в межах 3 – 5 нм. На рис. 2.6 наведено дві мікрофотографії нанопористої оболонки, одержані в міру віддалення від ядра кристала.

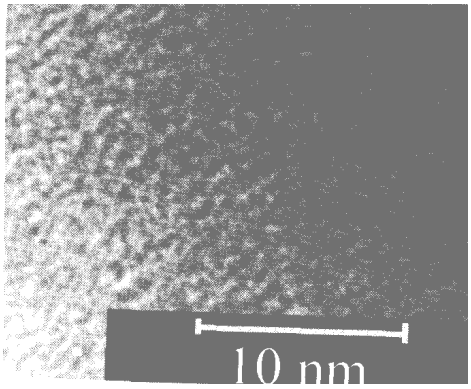


Рис.2.5. Пори нанопористої оболонки першого типу

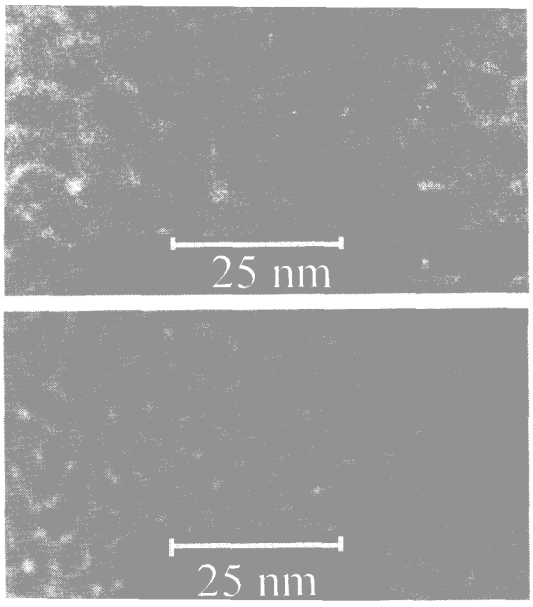


Рис.2.6. Пори нанопористої оболонки другого типу: зверху вниз показано зміну розмірів пор в міру віддалення від ядра

Утворення нанопористої оболонки різних типів можна пояснити участю різних механізмів росту нанодротини кремнію. Зокрема центральна

частина (ядро) нанодрота утворюється за рахунок механізму ПРК. Натомість утворення оболонки відбувається за рахунок механізму пара-кристал (ПК).

Природно постає питання, чому відбувається утворення нанопористої оболонки? Це можна пояснити на основі врахування лапласівського стиску поверхневих шарів ядра НД: $P=2\sigma/r$, де σ – поверхнева енергія, r – радіус ядра. Оцінка значення тиску за реальних розмірів нанокристалічного ядра порядку 100 нм дає значення тиску порядку 100 МПа. Зрозуміло, що такі тиски приведуть до реконструкції поверхневих шарів ядра. Відповідно реконструйована поверхня ядра, що служить підкладкою для осадження атомів Si з газової фази, буде визначати структуру оболонки. Зрозуміло, що параметри оболонки будуть істотно залежати від розмірів вихідного ядра. Для кристалів малого діаметру спостерігатиметься зростання значення лапласівського стиску, що може приводити до зміни характерних розмірів реконструйованої поверхні ядра, а, відповідно, до зміни параметрів нанопористої оболонки.

Утворення нанопористої оболонки двох типів можна пояснити, якщо врахувати співвідношення потоків: потоку адатомів на поверхню кристалу J_S та потоку за рахунок дифузії по боковій стінці кристалу J_D.

Якщо $J_S < J_D$, то утворюватиметься нанопориста оболонка першого типу, бо атоми, які потрапили на бокову стінку кристала, за рахунок дифузії забудовуватимуть двохмірний кут, забезпечуючи пошаровий ріст. Якщо $J_S>J_D$, то переважатиме 3-мірне зародкоутворення – утворюватиметься нанопориста оболонка другого типу.

Відповідно до наведених вище міркувань необхідно зазначити, що структура оболонки не обмежується згаданими вище типами оболонок і істотно залежить від умов вирощування, зокрема температури, парціального тиску та складу газової фази. Наприклад, залежно від умов вирощування можливі різні типи оболонок (див. рис.2.7 та рис. 2.8).

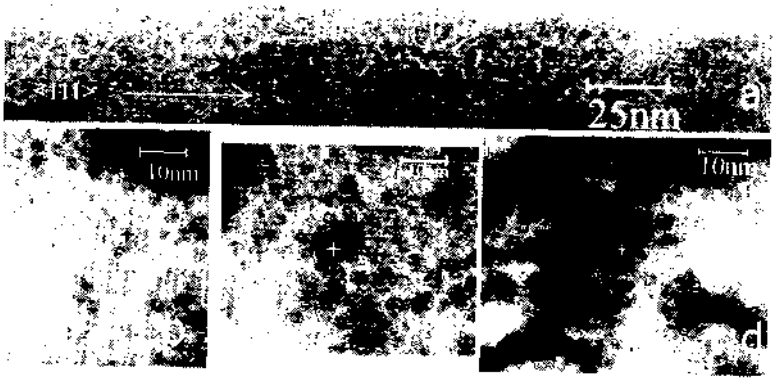


Рис.2.7. Ниткоподібний кристал кремнію з нанопористою оболонкою (а) та структура нанопористої оболонки (б-д) у різних місцях кристалу

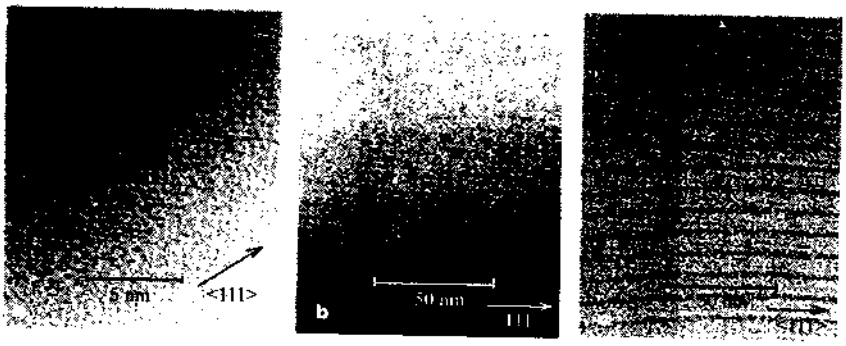


Рис.2.8. Структура нанопористої оболонки у нанокристалах Si, отриманих за різних умов вирощування

Зокрема, на рис. 2.8 с. показано нанопористу оболонку, яка утворює періодичні концентричні кола навколо ядра з періодом порядку 10 нм. Ці дані підтверджуються результатами дослідження кристалів за допомогою скануючого тунельного мікроскопа (рис. 2.9). Спостерігалися випадки утворення двох оболонок навколо ядра з різними розмірами нанопор.

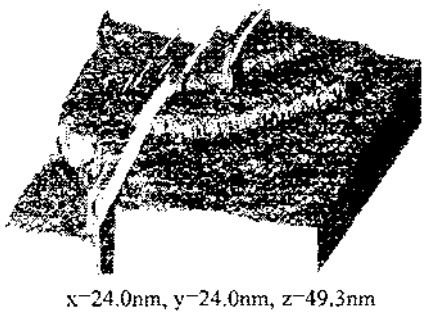


Рис.2.9. Концентричні кола нанопористої оболонки у нанодротині Si, одержані за допомогою STM [9]. Яскраві ділянки найімовірніше пов'язані з утворенням кластерів окислу на поверхні кристалу

На завершення необхідно підкреслити один важливий момент: нанопориста оболонка слабо зв'язана з ядром. Це зрозуміло, зокрема з рис. 2.2. В силу дії лапласівського стиску верхні шари оболонки будуть стискатися, а нижні розтягуватися. Саме цим можна пояснити релаксацію (зменшення) розмірів пор в оболонці в міру віддалення від ядра (див. рис. 2.6).

2.2. Дослідження елементного складу ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$

2.2.1. Дослідження елементного складу поверхні ниткоподібних кристалів Si методом Оже-електронної спектроскопії

Для дослідження елементного складу поверхні ниткоподібних кристалів Si ми застосовували метод Оже-електронної спектроскопії. Вимірювання проводилися на Оже-електронному спектрометері Perkin-Elmer PHI 660. Залишковий тиск в камері спектрометра не перевищував 10^{-9} Па. Струм пучка електронів та прискорююча напруга становили, відповідно, 100 нА та 5 кеВ. Роздільна здатність спектрометра < 2 еВ.

Таблиця 2.2

Склад поверхні субмікронних ниткоподібних кристалів Si<B>

Відстань від поверхні НК Si, Е	Елемент	Br	Si	0
0	Е, еВ % вміст	69 0.1	104, LVV і KLL 25	508 33
10–20	Е, еВ % вміст	-	LVV (82, 92) KLL (1559, 1617) 87	508 2

Для дослідження вибирали кристали Si мікронного (~30 мкм) та субмікронного (~0,3 мкм) діаметра. Дослідження елементного складу

проводили як на поверхні зразка, так і за травлення поверхневого шару іонами Ar^+. Використовуючи цю методику, автори [103] аналізували вміст усіх елементів (за винятком H та He) на поверхні вирощених НК до та після травлення поверхневого шару товщиною 10–20 Е [92]. Результати вимірювань представлені у Таблиці 2.2.

На поверхні НК Si встановлено слідові концентрації брому ~0,1 %. Однак, після травлення шару 10-20 Е бром зникає повністю, тобто, результати Оже-електронної спектроскопії субмікронних НК підтверджують наше припущення, що Br локалізований на їх поверхні. Енергія зв'язку атомів брому ≈69.2 еВ вказує на те, що Br незв’язаний із структурою Si і може легко випаровуватися з поверхні. Виявлена розбіжність між результатами мікрозондового аналізу ($N_{Br} \approx 7 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$) та Оже-електронної спектроскопії ($N_{Br} \sim 10^{12}$ см$^{-2}$) якраз і пояснюється десорбцією атомів брому з поверхні кристалів з часом.

Енергія зв'язку атомів Si на поверхні НК (≈104 еВ) вказує на те, що вони перебувають у складі оксиду SiO_2. Однак, після травлення іонами Ar^+ поверхневого шару 10–20 Е кисень зникає майже повністю. Тобто, на поверхні субмікронного кристалу товщина оксидного шару становить 10–20 Е.

У спектрі кристалу (рис. 2.10.) виявлено LVV та KLL піки кремнію. Позиції KLL піків 1559 еВ і 1617 еВ є близькі до піків атомарно чистої поверхні кремнію. Однак, KLL спектр містить пік 92 еВ, що відповідає чистому кремнію, і додатковий пік з енергією 82 еВ.

Автори [104] також спостерігали LVV піки 82 еВ та 92 еВ і пов’язували їх виникнення з присутністю шарів SiN_x на поверхні кремнію. Однак, у роботі [104] спостерігався чітко виділений пік 379 еВ, що відповідає азоту. Ми не можемо співвіднести виявлення піку 82 еВ з забрудненням поверхні НК кремнію азотом, тому що ми не виявили жодного піку азоту у спектрі.

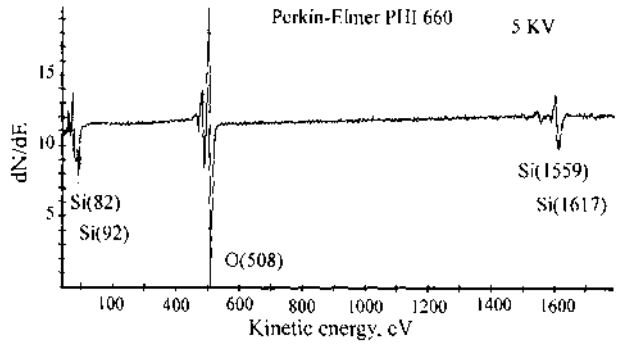


Рис.2.10. Оже-спектр поверхні ниткоподібного кристала кремнію

Спостереження піку кисню 508 еВ вказує на можливість утворення оксиду SiO_2. Однак, при цьому слід було очікувати виявлення характерних для кремнію у складі окислу LVV та KLL піків з енергіями 76 еВ та 1547 еВ і 1606 еВ, відповідно. Але ми не спостерігаємо цих піків у наших кристалах.

Отже, можна констатувати, що спостережувані в НК Si LVV та KLL піки кремнію не відповідають пікам, характерним для окислу. З іншого боку, вони відрізняються від піків атомарно чистої поверхні кремнію. Ймовірним джерелом виникнення цих піків є атоми кремнію, що локалізуються в нанопористій оболонці, яка оточує субмікронний НК. Своєю чергою, наявність нанопористої оболонка на поверхні НК приводить до напруження серцевини кристала, що може бути причиною відмінності енергетичних положень піків кремнію від піків атомарно чистої поверхні.

2.2.2. Дослідження спектрів ЕПР субмікронних ниткоподібних кристалів кремнію

Відомо [105], що в аморфному кремнію з’являються так звані обірвані зв’язки, концентрація яких становить -10^{18}-10^{19} $см^{-3}$. Обірвані зв'язки проявляються у спектрах ЕПР Si з характерним g-фактором g=2,0055. Необхідно відзначити, що саме поняття обірвані зв'язки використовується нами лише для зручності термінології, оскільки багато експериментальних фактів суперечить моделі обірваних зв'язків в аморфних матеріалах [105].

Аналізуючи інтенсивність цієї спектральної лінії, можна зробити висновок про відповідні концентрації обірваних зв'язків, а, отже, і про міру аморфізації кристалів.

Дослідження спектрів ЕПР субмікронних кристалів Si різних діаметрів, одержаних за різних концентрацій легуючої домішки, проводилося авторами [92]. Одержані результати наведені у Таблиці 2.3. Природно припустити, що обірвані зв'язки знаходяться на поверхні НК. Тому у Таблиці 2.3 наведені концентрації обірваних зв'язків, перераховані на одиницю площі поверхні.

Таблиця 2.3

Концентрація обірваних зв'язків в ниткоподібних кристалах Si

N_B, см$^{-3}$	Колір НК	d, мкм	N_s, см$^{-2}$
$2\cdot10^{17}$	яскраво жовтий	0,2	$7,5\cdot10^{11}$
	жовтий	0,5	$5,5\cdot10^{11}$
	бурий	0,7	$3,2\cdot10^{11}$
$2\cdot10^{18}$	бурий	0,7	$1\cdot10^{12}$

Для кристалів, вирощених з високоомного Si концентрація обірваних зв'язків дещо збільшується із зменшенням діаметра кристалу, однак, ця зміна незначна (середня концентрація обірваних зв'язків становить $N_s = 5,5\cdot10^{11}$см$^{-2}$. Для НК, одержаних з низькоомного Si, величина поверхневої концентрації обірваних зв'язків приблизно у 4 рази більша. Одержані величини поверхневої концентрації обірваних зв'язків є характерні для поверхні кристалічного Si (в залежності від типу поверхневої обробки вона може змінюватися від 10^{10} см$^{-2}$ до 10^{13} см$^{-2}$), тобто, можна констатувати, що аморфізація субмікронних НК відсутня.

2.2.3. Дослідження елементного складу ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$ методами мікрозондового аналізу та іонної мас-спектроскопії

Елементний вміст ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$ контролювався методами мікрозондового аналізу (AN 10000) та іонної мас-спектроскопії (CAMECA IMS 4F).

На рис. 2.11 наведено типовий рентгенівський спектр (AN 10000) для ниткоподібного кристала Si. Як зрозуміло з рис. 2.11, основною компонентою є кремній, а також присутня домішка ініціатор росту – в даному випадку Al. Вміст інших елементів не перевищує 10^{18} $см^{-3}$ – поріг чутливості методу.

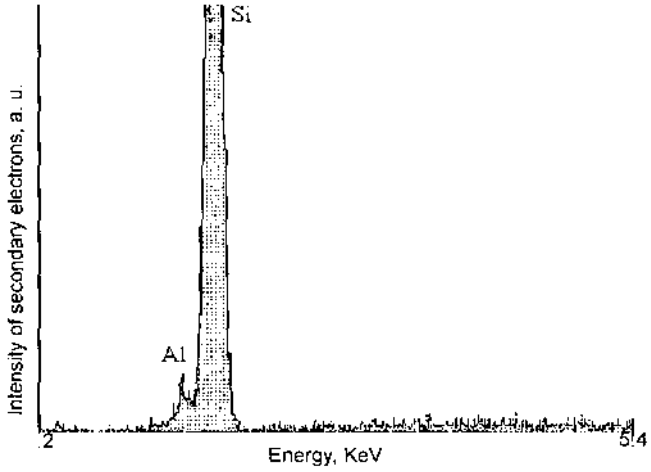
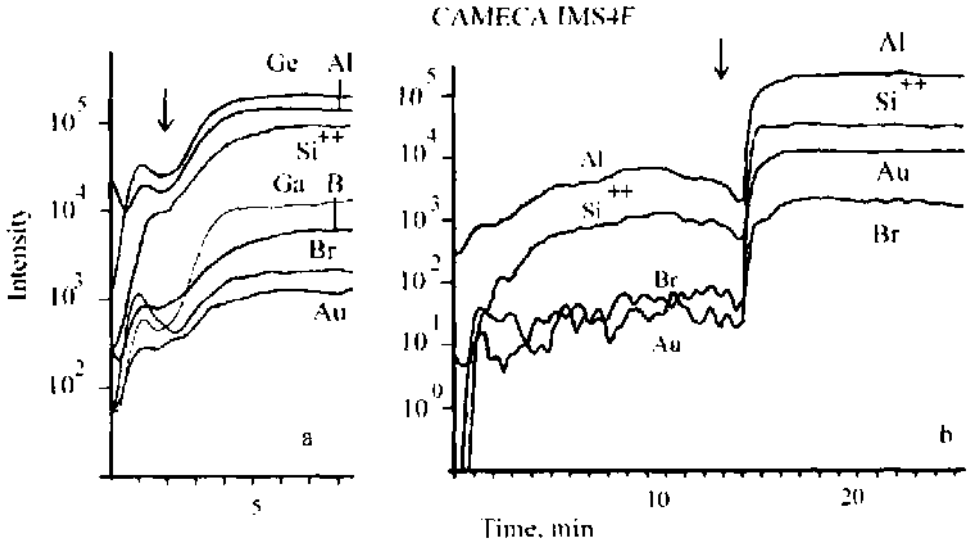


Рис. 2.11. Рентгенівський спектр (AN 10000) ниткоподібного кристала Si [92]

Профіль розподілу домішок у ниткоподібному кристалі Si вздовж його радіусу одержаний за допомогою методу іонної мас-спектроскопії та поступового травлення приповерхневих шарів кристалу. Типові профілі для двох зразків різного діаметра наведені на рис. 2.12. Для встановлення концентрації фонових домішок (Au, B, Br, Al, Ga) проводилося порівняння з концентрацією двічі іонізованого кремнію Si^{++}, оскільки його вміст є значно меншим, ніж вміст Si^{+} ($N_{Si++}/N_{Si+} \approx 10^{-3}$). Для достовірності результатів проводилася додаткова перевірка за іншими ізотопами (Si_{29}, Si_{30}). Профіль

легування на рис. 2.12 наведений у вигляді залежності від часу травлення. Час травлення ядра кристалів становив 20 нм/хв. для зразка Si-Ge і 10 нм/хв. для зразка Si. Час травлення оболонки кристалу неможливо точно встановити завдяки пористій структурі оболонки. Стрілочки на рис. 2.12 вказують на перехід від нанопористої оболонки до кристалічного ядра нанодротин.



а) *б)*

Рис. 2.12. Профіль розподілу домішок у ниткоподібних кристалах Si-Ge (а) та Si (б) [92]

Аналіз рис. 2.12 дозволяє встановити такі закономірності:

1) домішки у кристалі в цілому повторюють розподіл кремнію чи кремнію-германію, тобто розподілені рівномірно в обох частинах нанодротини;

2) вміст домішок в ядрі кристалу значно вищий, ніж в оболонці. Це й зрозуміло, якщо взяти до уваги нанопористу структуру оболонки;

3) слід відзначити стрибкоподібний характер розподілу атомів в оболонці. Це знову ж таки відображає нанопористу структуру оболонки;

4) густина всіх елементів на межі нанопориста оболонка/ядро є дещо менша ніж відповідні густини в ядрі і, що цікаво, в нанопористій оболонці. Цей факт ще раз підкреслює, що зв’язки між атомами Si-Si в ядрі і

в нанопористій оболонці є сильніші, ніж з'язки між атомами кремнію на межі нанопористої оболонки та ядра;

5) густина елементів у нанопористій оболонці найбільша приблизно в її середині. Це узгоджується з виявленою раніше тенденцією до зменшення розмірів пор в міру віддалення від кристалічного ядра (рис. 2.6). За логікою згідно рис. 2.12 розмір нанопор повинен знову збільшуватися в міру наближення до поверхні кристалу. Отже, оболонка нанонитки Si чи SiGe має впорядковану структуру нанопор, розмір яких змінюється в радіальному напрямі таким чином, що він максимальний біля країв оболонки і мінімальний поблизу її середини;

6) слід зазначити дещо більшу концентрацію домішки металу-ініціатора росту Al, Au порівняно з іншими атомами у кількох верхніх шарах оболонки кристалу. Це, на нашу думку, пов'язано з гетерною дією металу-каталізатора, яка проявляється у процесі росту нанопористої оболонки кристалу.

2.3. Дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si та Si-Ge

Ниткоподібні кристали володіють особливими властивостями. Зокрема, в НК Si встановлено низку розмірних ефектів [53, 98, 99]. На даний час відсутній єдиний підхід в інтерпретації виявлених розмірних ефектів в НК Si, оскільки невідомим є розподіл домішок в кристалах різних діаметрів. Одним з методів, який в деякій мірі може дозволити вирішити це питання є дослідження магнітної сприйнятливості (МС, χ) НК.

З метою перевірки наявності та виявлення розподілу магнітних домішок у кристалах проведені дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si та Si-Ge, вирощених методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі з використанням легуючих домішок (Pt, B, Au) [107, 108].

2.3.1. Розмірні залежності магнітної сприйнятливості НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$

Необхідно відзначити, що субмікронні НК є квазіциліндричними кристалами, а кристали з $d > 3$ мкм – голкоподібними. Як показали дослідження росту НК, при переході від голкоподібних кристалів до кристалів субмікронного діаметра відбувається зміна механізму росту. Кристали субмікронного діаметру утворюються за механізмом пара–рідина–кристал (ПРК) [9], тоді як основний вклад у вирощування кристалів більших діаметрів вносить механізм пара-кристал (ПК) [45]. Це проявляється у зміні характеру залежності швидкості росту від діаметру кристалів (рис. 2.13).

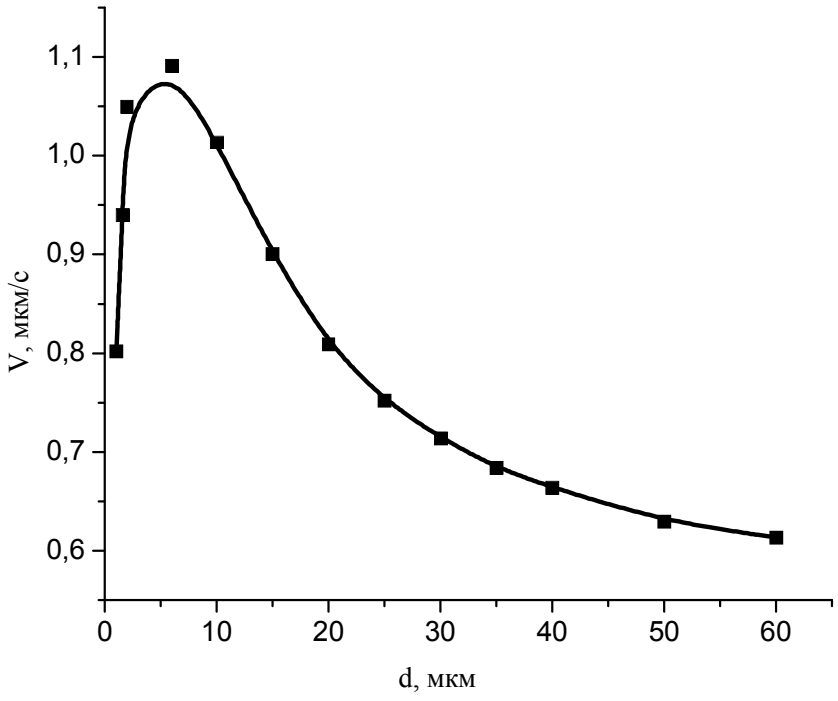


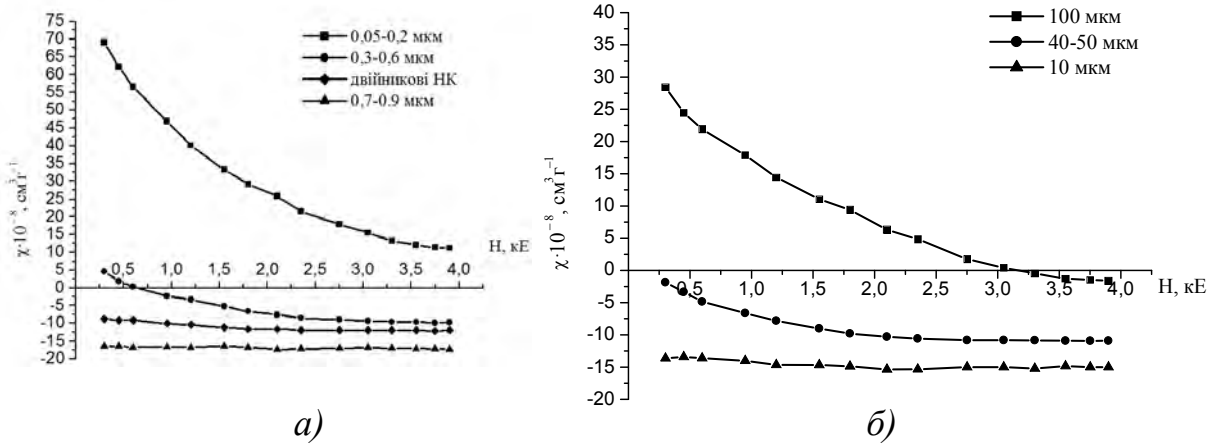
Рис. 2.13. Розмірна залежність швидкості росту НК Si

Зростання швидкості росту при збільшенні діаметрів кристалу, яке спостерігається в діапазоні діаметрів від 0,05 до 3–7 мкм – пояснюється проявом ефекту Гіббса–Томсона [9]. Цей ефект полягає в тому, що тиск над краплею зародка кристалу залежить від його розміру – збільшується із зростанням діаметру. Зменшення швидкості росту при збільшенні діаметру

кристалу, яке спостерігається в діапазоні діаметрів від 7 до 100 мкм – пояснюється тим, що обмежуючою стадією росту є дифузія адатомів по боковій поверхні кристалу [106]. У цьому разі змінюється морфологія і структура кристалів. Так субмікронні НК – це своєрідні "гетероструктури", які складаються з кристалічного ядра і нанопористої оболонки [93]. Голкоподібні НК (з d>3 мкм) – це монокристали з добре вираженою огранкою. Виявлені особливості дозволяють припустити, що природа магнетизму в субмікронних НК та в голкоподібних НК з d>3 мкм відрізняється.

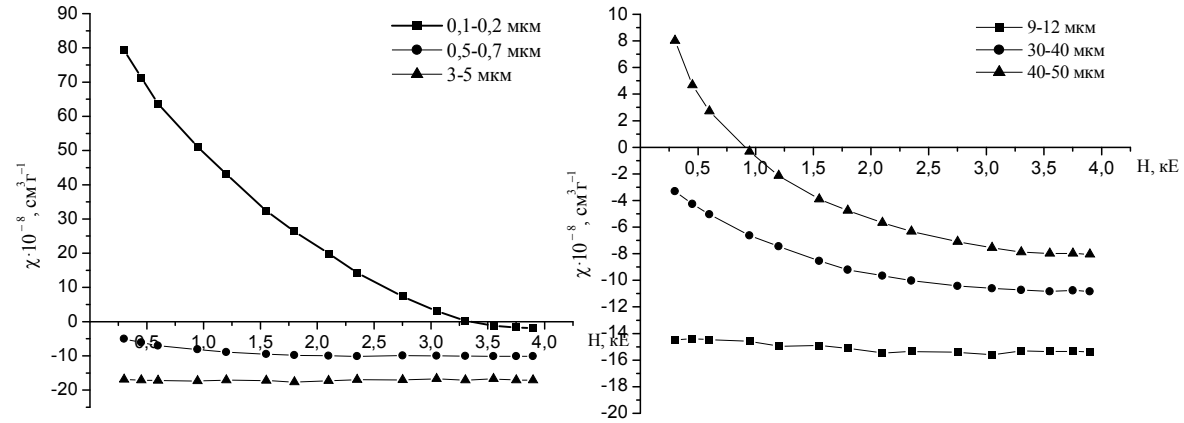
Вимірювання МС зразків проводилося методом Фарадея (особливості використання методу описані у роботі [107]) у магнітних полях (0,3–4,0) кЕ за температури $T_{вим.}$ = 300 K [46, 108]. Максимальна похибка виміру не перевищувала 2 %. Перед вимірюванням із НК формувалися зразки наступним чином. Субмікронні і двійникові НК упаковувалися в циліндричні скляні трубки діаметром 3 мм. Ниткоподібні кристали укладалися в "снопики" і склеювалися спиртовим розчином (1–2 %) клею БФ-2. Експериментально показано, що склеювання кристалів не впливає на їх магнітну сприйнятливість.

Результати проведених досліджень представлені на рис. 2.14–2.15. На рис. 2.14 наведено залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si, а на рис.2.15 – відповідні значення магнітної сприйнятливості твердих розчинів Si-Ge за кімнатної температури від напруженості зовнішнього магнітного поля. Склад і діаметри зразків наведено на вставках до рисунку. З рис. 2.14 видно, що залежність $\chi(H)$ даних кристалів є нелінійною, що особливо її відрізняє від такої залежності об'ємних кристалів *Si*, для яких $\chi \approx -11{,}6\cdot10^{-8}$ см^3/г і не залежить від напруженості магнітного поля. Вважаємо, що виявлена нелінійність залежності $\chi(H)$ пов'язана з наявністю магнітного впорядкування центрів в даних НК [46, 108].



а) *б)*

Рис. 2.14. Залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si від напруженості зовнішнього магнітного поля: а) субмікронні; б) субміліметрові ($T_{вим}$=300 K)



а) *б)*

Рис. 2.15. Залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $Si_{0,95}Ge_{0,05}$ від напруженості зовнішнього магнітного поля: а) субмікронні; б) субміліметрові ($T_{вим}$=300 K)

Експериментальні значення $\chi(H)$ можна розглядати як суму двох складових (χ^{ind} і χ^{ord}) [109]. Перша складова χ^{ind}, котра в області великих полів асимптотично наближається до осі абсцис, являє собою незалежну від напруженості магнітного поля складову і приблизно дорівнює значенню МС в полі 6 кЕ ($\chi^{ind} \approx \chi(6,0)$), а магнітовпорядкована компонента $\chi^{ord}(H) = \chi(0,3) - \chi(6,0)$ виникає за рахунок присутності в НК взаємодіючих

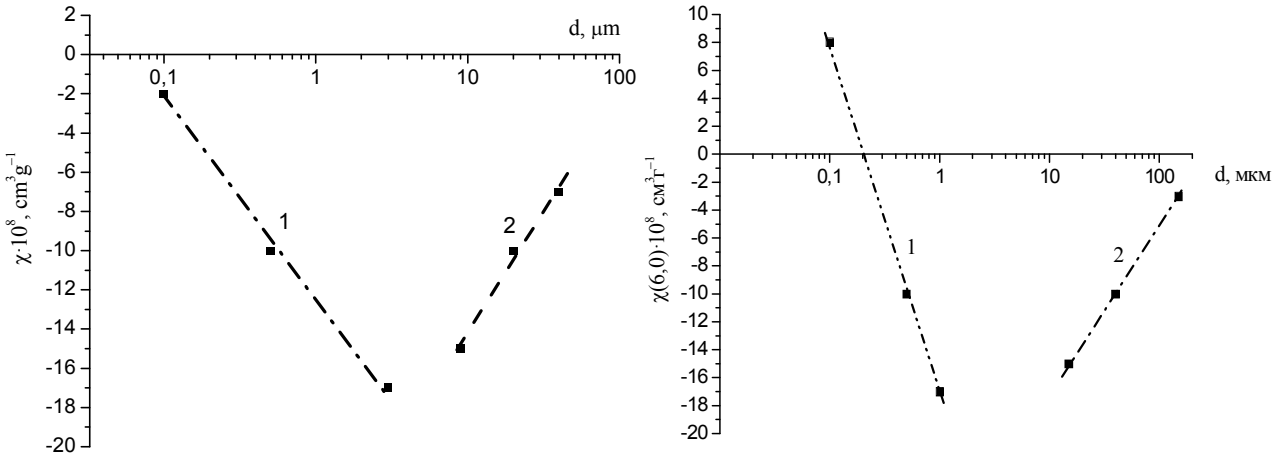
магнітних центрів. Таким чином виміряні значення χ(H) можна представити формулою:

$$\chi(\mathrm{H}) = \chi^{ord}(\mathrm{H}) + \chi^{\mathrm{ind}} \qquad (2.1)$$

Зазначимо, що магнітонезалежна складова χ^{ind} містить у собі сприйнятливості ґратки (χ_L) і сприйнятливість незалежних від напруженості магнітного поля парамагнітних центрів (χ^{par}):

$$\chi^{ind} = \chi_L + \chi^{par} \qquad (2.2)$$

На рис. 2.16 представлено залежності магнітної сприйнятливості χ^{ind} ниткоподібних кристалів *Si* (рис. 2.16, *а*) та $Si_{1-x}Ge_x$ (рис. 2.16, *б*) від їх діаметра.



а) *б)*

Рис. 2.16. Залежність магнітної сприйнятливості χ(6,0) від діаметру НК Si (а) та $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,05) (б): 1 – субмікронні НК, 2 – голкоподібні НК

Можна виділити дві характерні ділянки в розмірних залежностях магнітної сприйнятливості:

1) у випадку субмікронних кристалів із збільшенням діаметра кристалів діамагнітна сприйнятливість зростає;

2) для кристалів, розміри яких перевищують 3–7 мкм із збільшенням їх розмірів – діамагнетизм зменшується.

Очевидно, що при переході від об'ємних (зауважимо, що НК з розмірами більшими 3–7 мкм проявляють здебільшого об'ємні властивості) до субмікронних НК змінюється механізм магнітної взаємодії.

Магнітну сприйнятливість кристалів розмірами менше 3–7 мкм можна пояснити особливостями їх структури. Як було зазначено вище, такі кристали є природними гетероструктурами, які складаються з центральної частини – об'ємного кремнію та нанопористої оболонки.

Про вклад пористої оболонки можна говорити в двох аспектах:

1) пориста оболонка містить обірвані зв'язки, які є парамагнітними центрами. Відомо [116], що вклад пористої оболонки зростає із зменшенням діаметру кристалів. Це пояснює зростання парамагнетизму в субмікронних НК найменшого діаметру (рис. 2.14, а).

Для порівняння на рис. 2.17 наведена польова залежність магнітної сприйнятливості для пористого Si. Як зрозуміло з рис. 2.17, залежності магнітної сприйнятливості для пористого кремнію (рис. 2.17, а, крива 2) практично відповідають відповідним залежностям для субмікронних НК Si найменшого діаметра (рис. 2.14, а). Цей факт дозволяє припустити схожість характеру магнітної поведінки в обох матеріалах – причиною парамагнетизму є наявність високої концентрації обірваних зв'язків.

2) у таких кристалах можна оцінити концентрацію впорядкованих магнітних центрів за величиною намагніченості насичення (рис. 2.18, 2.19). У цьому разі намагніченість насичення можна представити у вигляді $I_S^{\text{пит}} = g\mu_B N/\rho$ [110], де N – концентрація парамагнітних центрів, g – g-фактор (g ≈ 2); μ_B – магнетон Бора, ρ – густина.

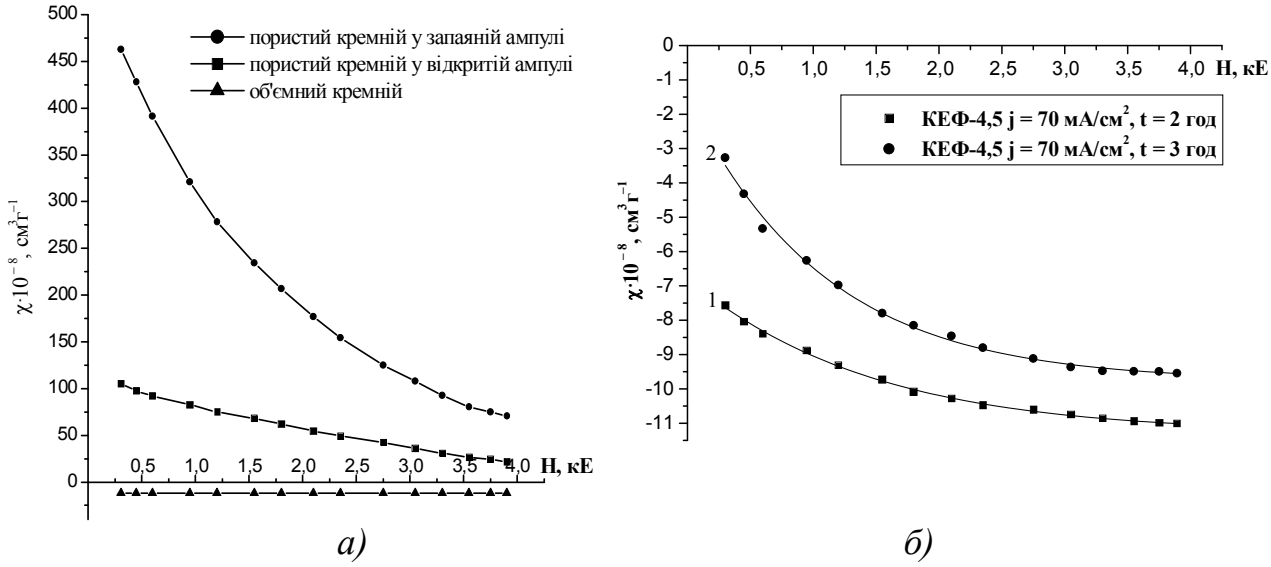
Значення оцінених концентрацій магнітовпорядкованих центрів в НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,05) наведені в таблиці 2.4. Наведені у таблиці величини концентрацій добре узгоджуються з концентрацією обірваних зв'язків, визначених в НК за даними ЕПР [111]. Тобто, можна стверджувати, що парамагнітними центрами в субмікронних кристалах Si і Si-Ge дійсно є

обірвані зв’язки. Вкладом домішок у МС субмікронних кристалів можна знехтувати.

Таблиця 2.4

Параметри НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,05) різного діаметра

№	*d*, мкм	$I^s_{пит} \cdot 10^{-5}$ см$^3 \cdot$г$^{-1} \cdot$Е	*N*, см$^{-3}$
1	0,1-0,2	125,7	$7{,}5 \cdot 10^{15}$
2	0,5-0,7	5,6	$4{,}3 \cdot 10^{14}$
3	1-3	–	–
4	9-12	–	–
5	30-40	12,3	$1{,}2 \cdot 10^{15}$
6	40-50	23,1	$2{,}3 \cdot 10^{15}$



а) *б)*

Рис. 2.17. Польова залежність магнітної сприйнятливості для пористого Si (а) та об’ємного кремнію з пористою поверхнею (б)

3) пориста оболонка деформує серцевину НК, в результаті чого може виникати магнітне впорядкування спінів (наприклад на дислокаціях). Появу магнітного впорядкування на дислокаціях спостерігали автори [112, 113] в об’ємних кристалах Si, легованих домішкою гадолінію. Ймовірно, цим фактом пояснюються сильні польові залежності магнітної сприйнятливості, виявлені в субмікронних НК.

Магнітна сприйнятливість кристалів розмірами більше 3–7 мкм, які мають досконалу структуру об’єму та поверхні і є однорідними

монокристалами, пояснюється вмістом домішок, які входять в кристал під час його росту.

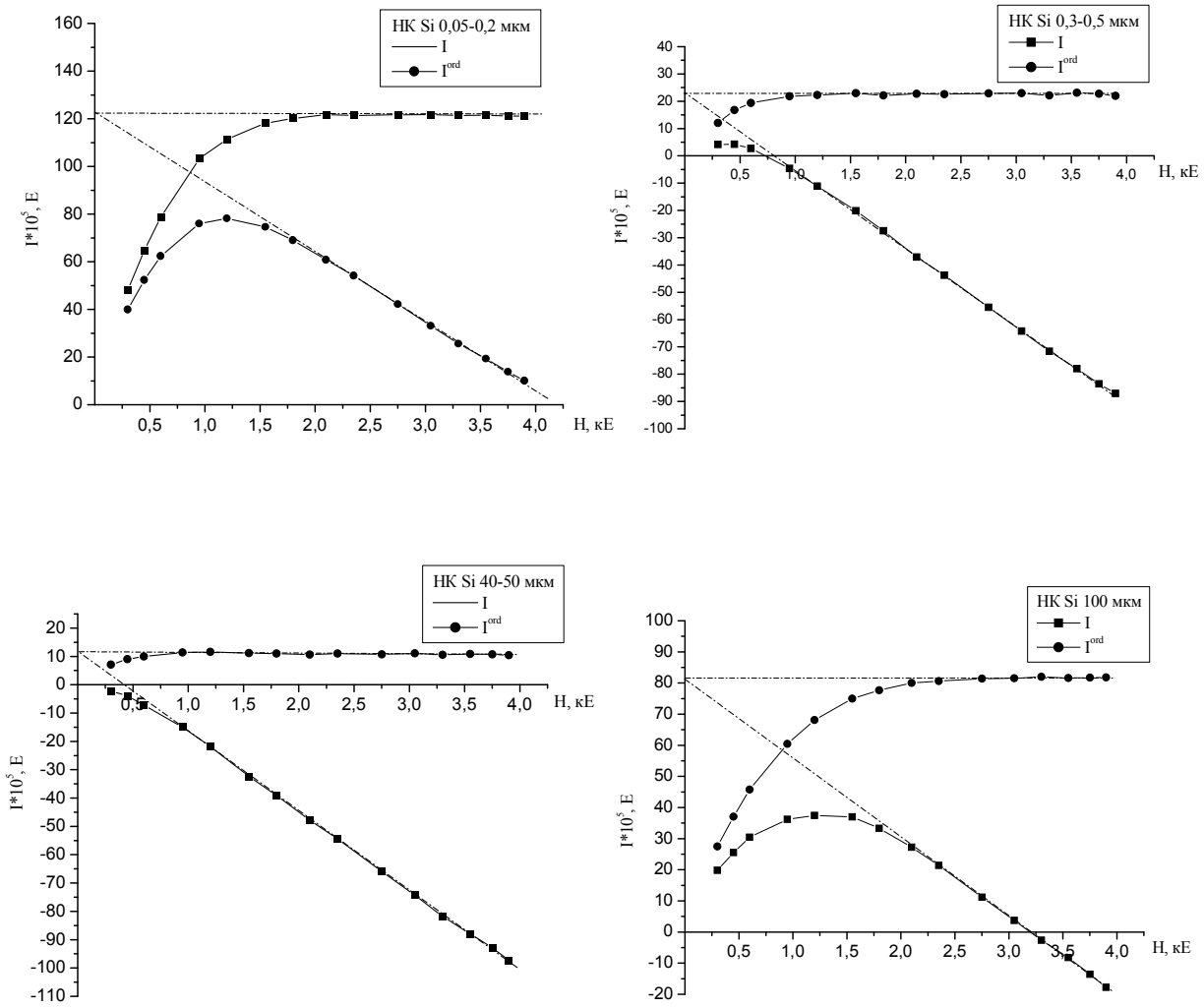


Рис. 2.18. Польові залежності намагніченості НК Si різного діаметра

З електрофізичних досліджень НК відомо [40], що із збільшенням діаметру кристалу зростає концентрація платини (порядку 10^{16}–10^{18} см$^{-3}$, що може перевищувати рівноважне значення платини в кремнії ($N_{\text{рівн}} \approx 7\cdot10^{16}$ см$^{-3}$), яка є сильним парамагнітним центром (χ^{par}(Pt)=+110·10^{-8} см^3/г). Крім цього, в міру збільшення діаметра НК, його огранка стає більш чітко вираженою, ступені росту більш рельєфними і при цьому погіршується відбиваюча здатність поверхні. Висота сходинок росту великих НК

діаметром 50 мкм і більше може досягати кількох мікрометрів. На поверхні НК в процесі росту крім сходинок росту можуть утворюватись й інші дефекти. Одні з них спостерігаються візуально в оптичному мікроскопі у вигляді яскраво виражених одиничних порушень поперечного перерізу кристалу. Інші одиничні дефекти поверхні НК виявляються лише після будь-яких зовнішніх впливів, наприклад, за більш швидким травленням зразка в локальних ділянках. Швидкість травлення матеріалу в дефектних ділянках на 1–2 порядки вища, ніж у бездефектних НК. У деяких кристалах спостерігається багато локальних витравлень у вигляді шорсткості поверхні, іноді співрозмірної з товщиною грані НК. Крім того, на поверхні деяких кристалів спостерігаються або плоскодонні, або дислокаційні ямки травлення чи їх сукупність. Поверхневі дефекти, як правило, зумовлені локальними змінами умов росту. В результаті цього при збільшенні діаметру НК зростає парамагнітний вклад в магнітну сприйнятливість.

При високому вмісті платини можуть утворюватися преципітати Si_2Pt, в результаті чого відбувається деформація гратки і може виникати магнітне впорядкування. Цим можна пояснити польові залежності голкоподібних НК.

Необхідно відзначити, що мінімум представленої на рис. 2.16 розмірної залежності МС ниткоподібних кристалів Si відповідає максимуму залежності їх швидкості росту від діаметра [46] (рис. 2.13). Виявлені екстремуми залежностей $V(d)$ і $\chi(d)$ припадають на область діаметрів 3–7 мкм.

Діамагнітна сприйнятливість кристалів з діаметрами 3–7 мкм є більшою від діамагнітної сприйнятливості об’ємного кремнію приблизно на 40 %. Аналогічна поведінка спостерігається для НК Si-Ge з діаметрами 3–7 мкм. З електрофізичних досліджень НК відомо [114], що із зменшенням розмірів НК від 50 мкм до 10–15 мкм зростає концентрація бору від 10^{17}–10^{18} до $2\cdot10^{19}$ см$^{-3}$. Проте, за даними роботи [115] магнітна сприйнятливість кремнію, легованого бором до концентрацій $5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$, практично не змінюється за кімнатної температури.

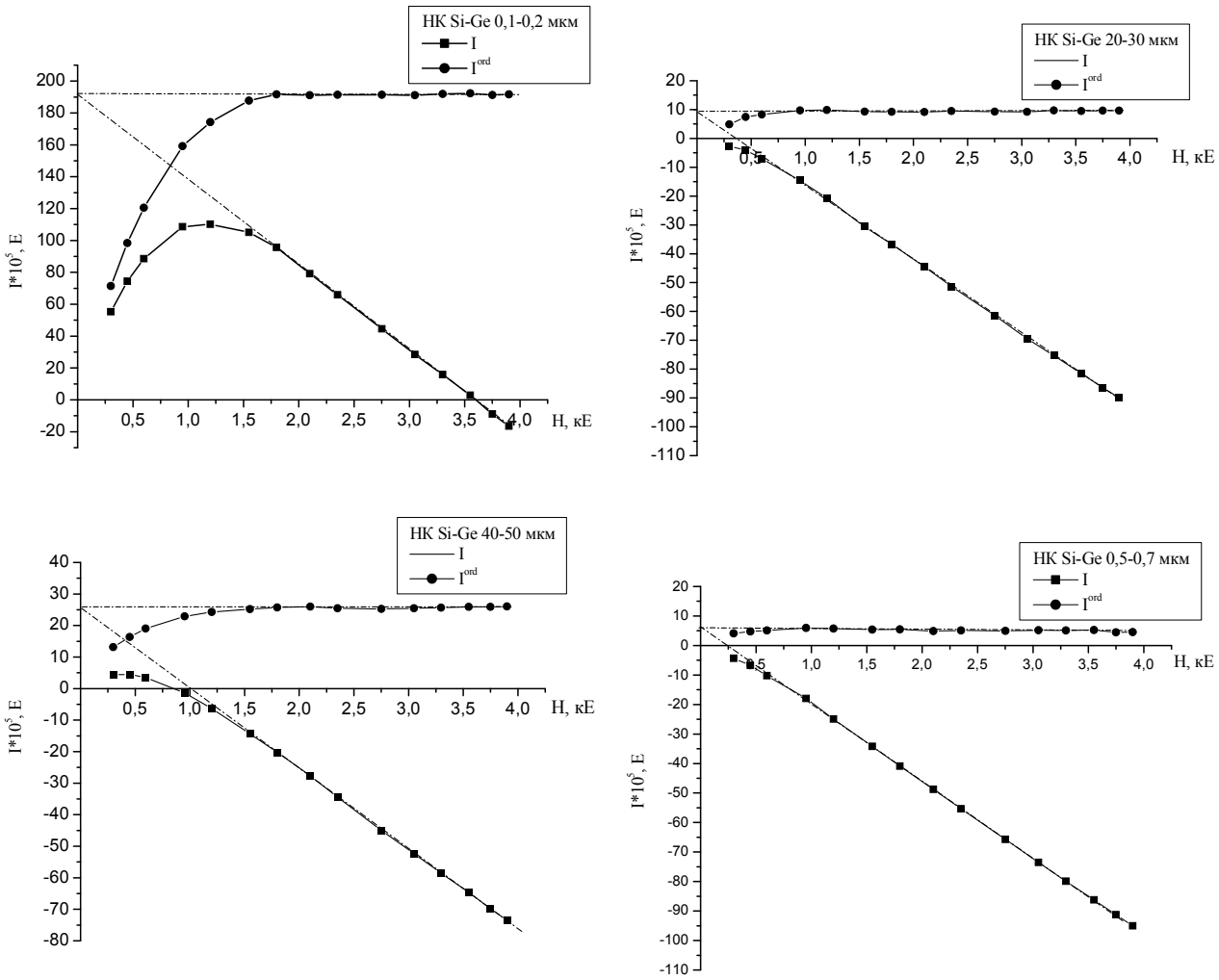


Рис. 2.19. Польові залежності намагніченості НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,05) різного діаметра

Тому для пояснення зростання діамагнетизму НК з діаметрами 3–7 мкм необхідно шукати іншу причину. Необхідно зауважити, що особливістю НК з діаметрами 3–7 мкм є наявність тонкої (порядку декілька нанометрів) нанопористої оболонки. Тому, ймовірною причиною виявленого ефекту може бути: 1) зростання ларморової прецесії електронів у магнітному полі за незмінної парамагнітної складової сприйнятливості у нанопористій оболонці кристалу, або 2) зменшення парамагнітного вкладу у загальну сприйнятливість кристалу за рахунок часткової компенсації спінів взаємодіючих парамагнітних центрів у нанопористій оболонці кристалу.

Однак, для підтвердження цих міркувань необхідно провести додаткові дослідження.

2.3.2. Аналіз нелінійностей польової залежності магнітної сприйнятливості НК

Виявлені нелінійності польової залежності магнітної сприйнятливості НК Si характеризуються складовою $\chi^{ord}(H)$. За характером залежності $\chi^{ord}(H)$ зроблено висновок про його суперпарамагнітну природу [116–120]. Фізичною причиною появи цього парамагнетизму можна вважати утворення в ниткоподібних кристалах «квазіферомагнітних» угрупувань (кластерів), які ведуть себе подібно до ланжевенівського парамагнетизму атомів, що володіють магнітним моментом [119]. Основна відмінність полягає в тому, що магнітний момент таких угрупувань може бути в 10^3–10^5 разів більший від магнітного моменту окремих атомів.

Враховуючи зроблені припущення і зауваження вираз, яким можна описати спостережувану МС ниткоподібних кристалів Si можна подати у наступному вигляді:

$$\chi(H) = \chi^{ord}(H) + \chi^{par} + \chi_L = N_{cl} m_{cl} L'\left(\frac{m_{cl} H}{kT}\right) + \chi^{par} + \chi_L, \qquad (2.3)$$

де N_{cl} – концентрація магнітовпорядкованих кластерів; m_{cl} – магнітний момент одного такого кластера (будемо вважати у першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові); $L'(x)$ – похідна від функції Ланжевена, k – стала Больцмана, T – температура. $m_{cl} = N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)}$, де N_0 – кількість парамагнітних центрів у одному магнітному кластері, μ_B – магнетон Бора, g – g-фактор (для оцінки приймемо g = 2), s – спін парамагнітного центру, з яких складається кластер (для оцінки приймаємо s = 1/2). Отже, рівняння (2.3) буде мати наступний вигляд:

$$\chi(H) = N_{cl} N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot \left(\frac{N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)}}{\left(\sinh\left(\frac{N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot H \right) \right)^2 \cdot kT} + \frac{kT}{N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot H^2} \right) +$$

$$+ \chi^{par} + \chi_L \qquad (2.4)$$

Фітуючи функцію (2.4) до експериментальних кривих 1, 2, 5 і 6 можна оцінити величини N_0 та N_{cl}. Одержані результати представлені на рис. 2.20.

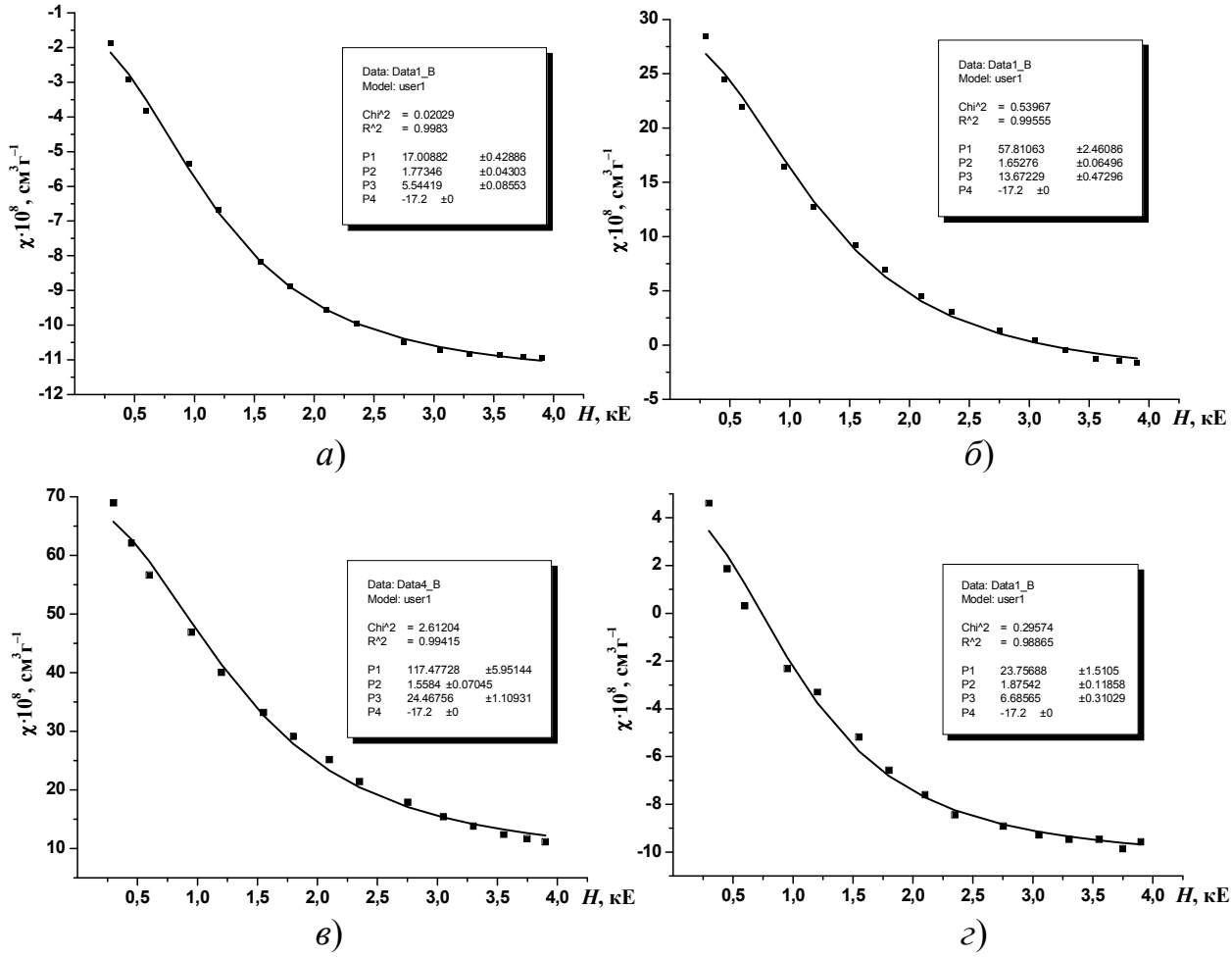


Рис. 2.20. Результати апроксимації експериментальних залежностей $\chi(H)$ виразом (2.4): а) крива 1 – 0,05–0,2 мкм: $\chi^{par} = 24{,}47 \cdot 10^{-8}$ см$^3 \cdot$г$^{-1}$, $N_0 = 3{,}92 \cdot 10^3$ см$^{-3}$, $N_{cl} = 1{,}87 \cdot 10^{10}$ см$^{-3}$; б) крива 2 – 0,3–0,6 мкм: $\chi^{par} = 6{,}69 \cdot 10^{-8}$ см$^3 \cdot$г$^{-1}$, $N_0 = 4{,}72 \cdot 10^3$ см$^{-3}$, $N_{cl} = 3{,}1 \cdot 10^9$ см$^{-3}$; в) крива 5 – 30–40 мкм: $\chi^{par} = 5{,}54 \cdot 10^{-8}$ см$^3 \cdot$г$^{-1}$, $N_0 = 4{,}46 \cdot 10^3$ см$^{-3}$, $N_{cl} = 2{,}37 \cdot 10^9$ см$^{-3}$; г) крива 6 – 90–100 мкм: $\chi^{par} = 13{,}67 \cdot 10^{-8}$ см$^3 \cdot$г$^{-1}$, $N_0 = 4{,}19 \cdot 10^3$ см$^{-3}$, $N_{cl} = 8{,}59 \cdot 10^9$ см$^{-3}$

Отже, на основі запропонованої моделі можна припустити, що польові залежності магнітної сприйнятливості НК можуть бути пояснені тим, що частина парамагнітних центрів утворює нанокластери, які мають суперпарамагнітну природу.

Результати розрахунків показують (рис. 2.20), що для всіх ниткоподібних кристалів *Si* магнітні моменти кластерів є приблизно однакові $(7–8)\cdot 10^3\ \mu_B$, а їх концентрації змінюються в межах $2{,}4\cdot 10^9–1{,}9\cdot 10^{10}$ см$^{-3}$.

У наведених вище міркуваннях у першому наближенні було прийнято, що магнітні моменти кластерів у кристалах є однаковими, а їх структура являє собою сукупність елементарних парамагнітних центрів з *g*-фактором рівним 2 і спіном *s* рівним 1/2. Наступним кроком є вдосконалення теоретичної моделі, на основі якої можна було б побудувати функції розподілу кластерів за величиною їх магнітних моментів.

Введемо функцію розподілу $f(\mu)$ – розподіл частинок за магнітним моментом [121, 122]:

$$f(\mu)=\frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma}\frac{1}{\mu}\exp\left[-\frac{\ln^2\left(\mu/\langle\mu\rangle\right)}{2\sigma^2}\right] \tag{2.5}$$

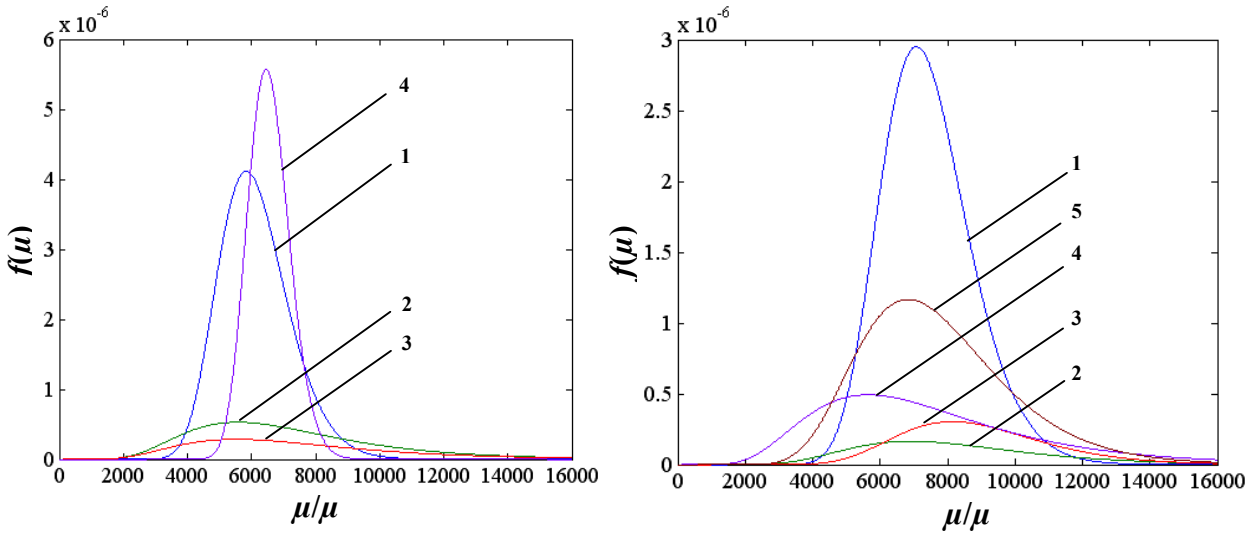
Функція розподілу $f(\mu)$ визначається трьома параметрами: σ – ефективний розмір кластера, $\langle\mu\rangle$ – магнітний момент кластера, *n* – кількість кластерів певного розміру та магнітного моменту. Тому побудова розподілу зводиться до відшукання цих параметрів. Одним із способів отримання цих параметрів є метод найменших квадратів, який полягає у мінімізації виразу

$$\Delta_\chi=\sum_{i=1}^{N}\left(\chi^{\text{teor}}(H_i)-\chi^{\exp}(H_i)\right)^2, \tag{2.6}$$

де $\chi^{\text{teor}}(H_i)$ – описується виразом

$$\chi^{\text{teor}}=\int_0^\infty \mu f(\mu)\left(\frac{\mu}{kT}\left(1-\text{cth}^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right)+\frac{kT}{\mu H^2}\right)d\mu \tag{2.7}$$

а $\chi^{\exp}(H_i)$ – експериментальні значення магнітної сприйнятливості, *N* – кількість експериментальних точок.



а) *б)*

Рис. 2.21. Функції розподілу кластерів за магнітними моментами: а) для НК кремнію; б) для НК кремній-германій різного діаметра: 1 – 0, 3 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 3–5 мкм; 4 – 20–30 мкм; 5 – 50–60 мкм

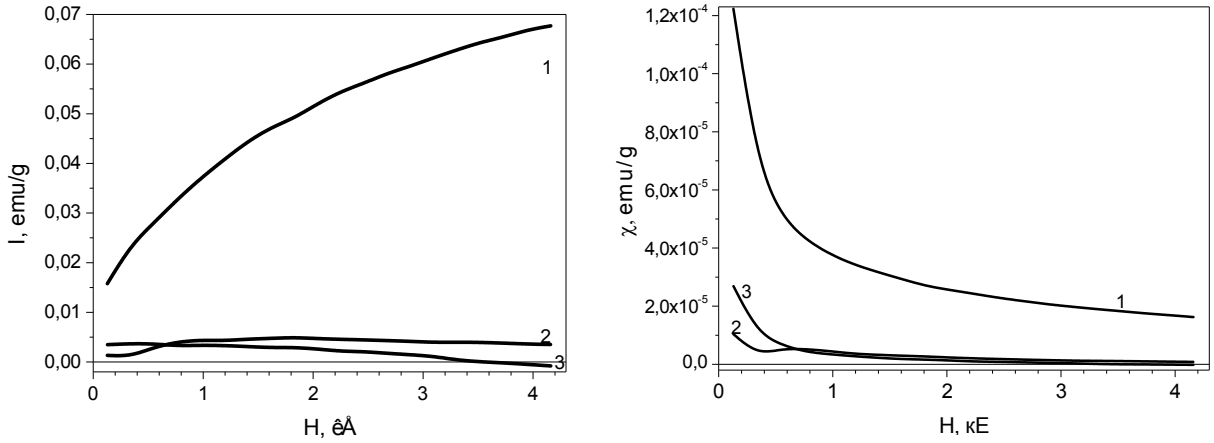
Отримані значення n, σ, $\langle\mu\rangle$ використовуємо при побудові кривої розподілу частинок за розмірами. Результати представлено на рис. 2.21.

Як видно з рисунка 2.21 у більшості випадків функції розподілу є досить широкими і магнітні моменти кластерів змінюють в межах від $4\cdot10^3$ до $1{,}2\cdot10^4$ магнетонів Бора, відповідно їх розміри у випадку кремнію коливаються в межах від $4\cdot10^{-7}$ до $5{,}6\cdot10^{-6}$ см, у випадку твердого розчину кремній-германію – від $2{,}5\cdot10^{-7}$ до $3\cdot10^{-6}$ см. Ймовірно припустити, що суперпарамагнітні кластери утворюються за рахунок магнітного впорядкування обірваних зв'язків, локалізованих в порах нанопористої оболонки кристалів.

2.4. Температурна залежність магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів

Поведінку магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si<B> та $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> в інтервалі температур 4,2–300 K досліджували в роботах [123–127].

Результати дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si<B> та $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B>, зокрема польові залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості $\chi(H)$ за певних температур 4,2 K, 77 K і 300 K представлено на рис. 2.22 та рис.2.23, відповідно. Температурні залежності магнітної сприйнятливості НК Si<B> та $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> наведено на рис.2.24. Як видно з рис. 2.22 та рис.2.23, МС субмікронних НК Si та Si-Ge змінює знак із зростанням магнітного поля, переходячи з парамагнітного в діамагнітний стан, і виходить на насичення в полях вище 4 кЕ (T = 296 K та 77 K). За температури 4,2 K МС залишається парамагнітною у всьому досліджуваному інтервалі магнітних полів.

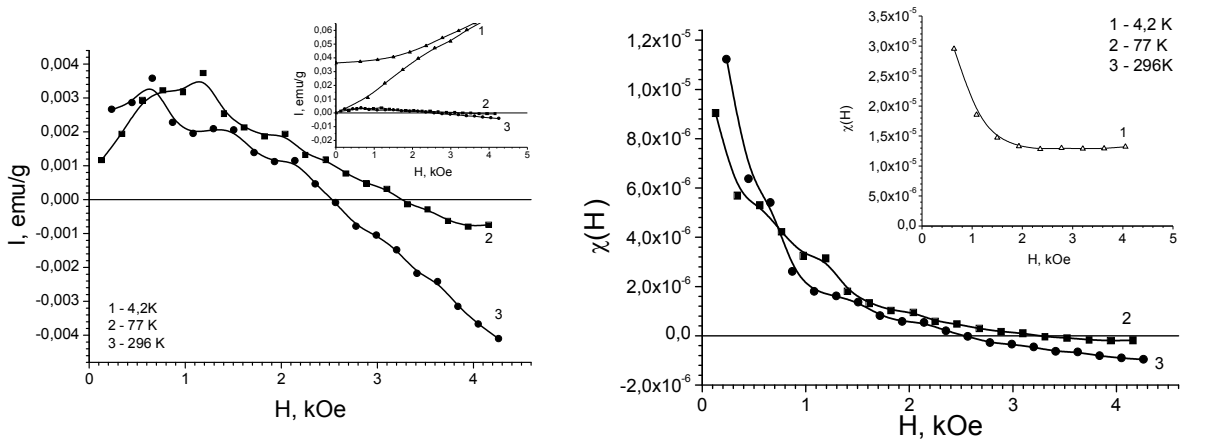


а) *б)*

Рис. 2.22. Намагніченість (а) і магнітна сприйнятливість (б) НК Si<B> діаметром d < 1 мкм, $N_A \sim 10^{18}$ см$^{-3}$ за температури рідкого гелію (1), рідкого азоту (2) і за кімнатної температури (3)

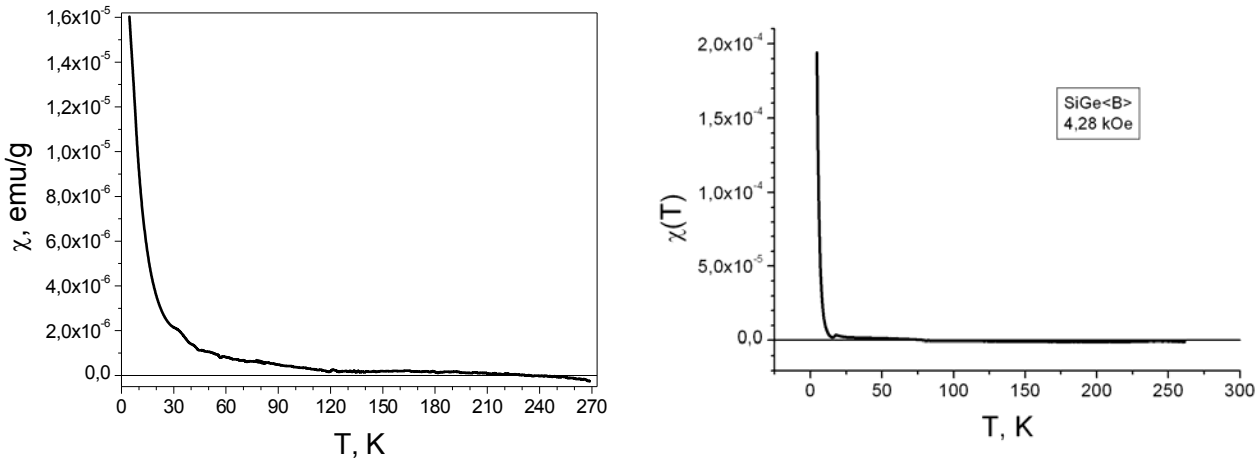
Перехід від парамагнітного до діамагнітного стану із збільшенням магнітного поля пояснюється руйнуванням магнітного впорядкування центрів полем. Іншим фактором, який приводить до руйнування магнітного впорядкування центрів у НК, є температура. Як видно з рис. 2.22, б і рис. 2.23, б, за кімнатної температури перехід відбувається за нижчої напруженості магнітного поля, ніж за температури рідкого азоту. Натомість за температури рідкого гелію напруженості магнітного поля 6 кЕ ще недостатньо, щоб зруйнувати магнітне впорядкування центрів, і кристал

залишається у парамагнітному стані у всьому досліджуваному інтервалі магнітних полів (див. рис. 2.22, б).



а) *б)*

Рис. 2.23. Намагніченість (а) і магнітна сприйнятливість (б) НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}<B>$ діаметром $d < 1$ мкм, $N_A \sim 10^{18}$ см$^{-3}$ за температури рідкого гелію (1), рідкого азоту (2) і за кімнатної температури (3)



а) *б)*

Рис. 2.24. Температурні залежності магнітної сприйнятливості НК Si<B> (а) та $Si_{0,95}Ge_{0,05}<B>$ (б)

Як було показано вище, різницю між МС ниткоподібних кристалів та МС об’ємного матеріалу можна пояснити наявністю магнітних кластерів. Ми спробували оцінити концентрацію таких суперпарамагнітних центрів у НК [147]. Для цього було побудовано температурну залежність сприйнятливості

в координатах 1/χ, T (рис. 2.25). Як видно з рис. 2.25, залежність 1/χ=*f*(T) не є прямою лінією, як це повинно спостерігатися для чистого парамагнетика чи суперпарамагнетика [147]. Для визначення концентрації центрів ми апроксимували певну ділянку кривої, зображеної на рис. 2.25, прямою, вважаючи що на цій ділянці досліджуваний зразок поводиться як типовий суперпарамагнетик, для якого справджується закон Кюрі $\chi=C/(T-T_C)$. За кутовим нахилом отриманої прямої визначено значення сталої Кюрі, яке рівне $C = 8\cdot10^{-5}$ і параметра $T_C \approx 7$ K.

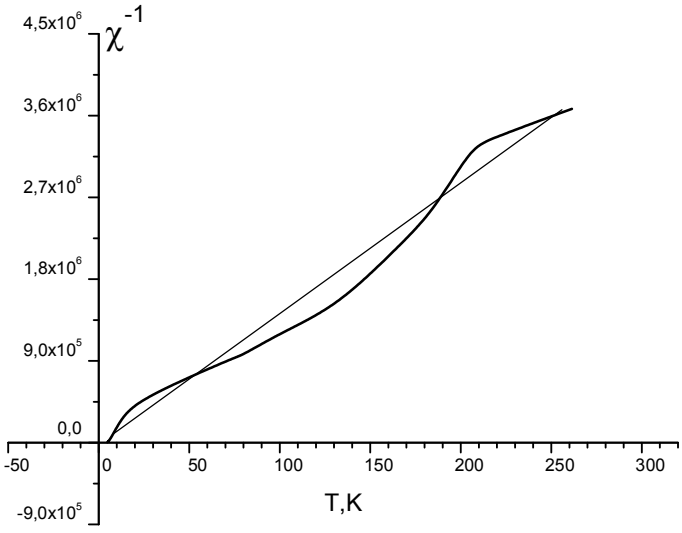


Рис. 2.25. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B>за магнітного поля 4.28 кЕ

За напруженості магнітного поля 4 кЕ виконується співвідношення $\mu B/kT << 1$ (де μ – магнітний момент магнітного центра, k – стала Больцмана), тому сталу Кюрі можна описати такою формулою $C=\frac{N\mu^2}{3k}$, де N – концентрація магнітних центрів. Припускаючи, що магнітний момент центрів рівний ~ 10^4 μ_B, маємо, що концентрація цих центрів рівна $N \approx 2\cdot10^{11}$ см$^{-3}$.

Відхилення залежності 1/χ=*f*(T) від прямої лінії свідчить про наявність певного магнітного впорядкування в НК за низьких температур, відповідальними за які, можливо, є обмінні взаємодії між парамагнітними центрами в кристалі. Можна припустити, що магнітні центри локалізовані в нанопористій оболонці, зокрема в порах з діаметрами 3–5 нм. Ймовірно,

такими центрами можуть бути обірвані зв’язки зосереджені в порах малого діаметру, де створюються умови для реалізації обмінної взаємодії між ними.

****

У даному розділі досліджували кристалічну структуру та елементний вміст об'єму та поверхні ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$. Дослідження НК методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії показали, що ниткоподібний кристал – це гетероструктура, що складається з кристалічного ядра та нанопористої оболонки. Товщина нанопористої оболонки змінюється від 10 нм до 300 нм в залежності від поперечного діаметра та умов вирощування кристалів. Показано, що у нанодротах Si та $Si_{1-x}Ge_x$ можливе утворення оболонок двох типів: а) з гладкою поверхнею та малим розміром пор та міжпорових стінок ~ 0,4 нм та б) з шерехуватою поверхнею, розміри пор у якій змінюються від до 3–5 нм. Встановлено, що утворення оболонки певного типу визначається співвідношенням потоку адатомів на поверхню кристалу J_S та потоку за рахунок дифузії по боковій стінці кристалу J_D. За умови $J_S < J_D$ утворюватиметься нанопориста оболонка першого типу, а за умови $J_S > J_D$, утворюватиметься нанопориста оболонка другого типу.

Результати дослідження НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ методом іонної мас-спектроскопії свідчать про те, що метод ХТР забезпечує одержання кристалів з гомогенним розподілом германію та домішок у них. За результатами дослідження елементного складу НК методами мікрозондового аналізу та іонної мас-спектроскопії сумарна концентрація домішок Au і B у них не перевищує 10^{18} $см^{-3}$. Перевірка різними методами елементного складу НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$, їх кристалічної будови показали, що нанопориста оболонка нанонитки представляє собою своєрідну нанотрубку з впорядкованою структурою нанопор, розмір яких змінюється в радіальному напрямі таким чином, що він максимальний коло країв оболонки і мінімальний близько її середини. За результатами дослідження НК методом Оже-електронної

спектроскопії встановлено, що на поверхні свіжовирощених НК міститься слабо зв'язаний бром (N_{Br} ~ 7×10^{14} см$^{-2}$). При зберіганні НК на повітрі адсорбований Вг, ймовірно, заміщується групами ОН, при цьому його поверхнева концентрація понижується до N_{Br} ~ 10^{12} см$^{-2}$. Поверхня субмікронних НК за даними Оже-електронних досліджень покрита незначною (10–20 Å) плівкою окислу. Виявлені в НК Si LVV та KLL піки кремнію не відповідають пікам, характерним для окислу. З іншого боку, вони відрізняються від піків атомарно чистої поверхні кремнію. Ймовірним джерелом виникнення цих піків є атоми кремнію, що локалізуються в нанопористій оболонці, яка оточує субмікронний НК. Встановлена методом ЕПР поверхнева концентрація обірваних зв'язків ≈ 5×10^{11} см$^{-2}$ є характерна для поверхні кристалічного Si, що підтверджує відсутність аморфізації поверхні НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$.

На основі дослідження магнітної сприйнятливості вирощених кристалів методом Фарадея у магнітних полях (0,3–5,0) кЕ при кімнатній температурі встановлено, що поведінка магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si різного діаметру істотно відрізняється від МС об'ємного матеріалу, яке проявляється у: 1) зростанні парамагнітної складової магнітної сприйнятливості; 2) появі нелінійності залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Проведено дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,01–0,05) при T=300 K в магнітних полях 0,3–4 кЕ. Досліджено субмікронні НК, які є квазіциліндричними кристалами, і кристали з d > 3 мкм, які є голкоподібними. Встановлено, що поведінка магнітної сприйнятливості НК різного діаметру істотно відрізняється від МС об'ємного матеріалу, для якого $\chi \approx -11{,}4\cdot10^{-8}$ см^3/г і не залежить від напруженості магнітного поля. У випадку субмікронних кристалів із зменшенням діаметра кристалів від 1 до 0,1 мкм діамагнітна сприйнятливість зменшується, і появляються нелінійності залежності магнітної сприйнятливості від

напруженості магнітного поля. Це пояснюється тим, що субмікронні кристали складаються з центральної частини – об'ємного матеріалу та нанопористої оболонки. Оскільки пориста оболонка містить обірвані зв'язки, які є парамагнітними центрами, і її вклад зростає із зменшенням діаметру кристалів, то це пояснює зростання парамагнетизму в субмікронних НК. Виявлені нелінійності залежності $\chi(H)$ пояснюються наявністю магнітного впорядкування цих парамагнітних центрів. Для кристалів, розміри яких перевищують 3–7 мкм із збільшенням їх розмірів – 1) діамагнетизм зменшується; 2) зростає нелінійність залежності $\chi(H)$. Перше можна пояснити зростанням концентрації платини, яка є сильним парамагнітним центром. Друге – наявністю магнітного впорядкування. При високому вмісті платини можуть утворюватися преципітати Si_2Pt, в результаті чого відбувається деформація гратки, що приводить до виникнення дислокацій, на яких можливе магнітне впорядкування. Діамагнітна сприйнятливість кристалів з діаметрами 3–7 мкм є більшою від діамагнітної сприйнятливості об'ємного Si-Ge приблизно на 40%. Це, ймовірно, пов'язано з наявністю тонкої (декілька нанометрів) нанопористої оболонки, у якій за рахунок квантування розмірів спостерігається зростання ларморової прецесії електронів у магнітному полі за незмінної парамагнітної складової сприйнятливості кристалу.

З аналізу нелінійності залежностей $\chi(H)$ зроблено припущення про те, що частина парамагнітних центрів в НК утворюють магнітні нанокластери. Для пояснення отриманих експериментальних результатів запропоновано модель в рамках ланжевенівського суперпарамагнетизму. На основі цієї моделі оцінено магнітні моменти кластерів, значення яких змінюються в межах від 4×10^3 до $1{,}2\times10^4$ магнетонів Бора, а їх розміри у випадку кремнію коливаються в межах від 4×10^{-7} до $5{,}6\times10^{-6}$ см, у випадку твердого розчину кремній-германію – від $2{,}5\times10^{-7}$ до 3×10^{-6} см. Ймовірно, місцем локалізації кластерів є пори нанопористої оболонки кристалів.

Розділ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ ІМПЕДАНСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПЕРЕНЕСЕННЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛАХ Si ТА SiGe В ОКОЛІ ПЕРЕХОДУ МЕТАЛ–ДІЕЛЕКТРИК

У цьому розділі представлено результати досліджень електропровідності ниткоподібних кристалів Si та SiGe в інтервалі температур 4,2–300 К на постійному і змінному струмі. Наведено результати досліджень частотних характеристик НК Si та SiGe, зокрема залежність реактивного і активного опору від концентрації легуючої домішки кристалів в інтервалі частот 0,01–250 кГц, а також вплив одновісної деформації на домішкову провідність та ступінь наближення до переходу метал–діелектрик за низьких температур.

3.1. Методика створення електричних контактів до НК Si та SiGe *p*–типу провідності та дослідження їх електрофізичних характеристик

У працях [128, 129] була використана технологія створення омічних контактів для зразків із діаметром 20–40 мкм методом імпульсного зварювання платинового дроту, однак для дослідження зразків із діаметром порядку 5–10 мкм необхідний інший метод створення контактів. У зв’язку з чим було звернуто увагу на розроблення методики створення контактів для ниткоподібних кристалів із меншим діаметром, тобто 5–10 мкм. Серед апробованих методик найоптимальнішою технологією, яка дозволяє створити необхідні контакти, виявилось електролітичне осадження металу на поверхню кристала.

Суть цього процесу полягає в тому, що під час проходження електричного струму через розчин або розплав на поверхні поділу

електрод/електроліт може відбуватися електрохімічне відновлення іонів металу, внаслідок електрохімічної реакції, яку можна представити наступним виразом:

$$Me^{z+} + ze = Me^{\circ} \quad , \tag{3.1}$$

де z – зарядний іон металу Me^{z+} перетворюється на незаряджений атом металу Me. Товщину отриманого шару металу h від величини густини струму при електролізі $i=I/S$ (I – загальний струм, S – площа покриття металом) і тривалості електролізу τ:

$$h = i\tau(V_m/zF) \quad , \tag{3.2}$$

де V_m – обєм одного моля металу.

Для електролітичного осадження використовувалися такі метали, як Cu, Ni, Ag, однак низькотемпературні дослідження електропровідності контактів показали, що лише у випадку срібних контактів не відбувається відхилення ВАХ від лінійності. Традиційно для сріблення застосовують виключно розчини комплексних солей, так як з розчинів простих солей, наприклад, азотнокислого срібла покриття виходять грубозернистими і пухкими – катодна поляризація при відсутності спеціальних добавок практично дорівнює нулю. Найбільшого поширення отримали ціанисті розчини. Розроблено також пірофосфатні, йодисті, сульфітні електроліти, які застосовуються як замінники токсичних ціанистих електролітів [130–133]. Кристалізація з таких електролітів проходить при значній катодній поляризації. Кращими в цьому відношенні є ціанідні електроліти, характеризуються високою розсіючою здатністю і дрібнокристалічною структурою покриттів. У розчині, що містить ціанід срібла і лужного металу , присутні комплексні іони AgCN, $[Ag(CN)^2]$, $[Ag(CN)_2]^{2-}$. Якість і властивості формованих покриттів в значній мірі пов'язані з складом застосовуваного електроліту [134].

Однак у зв’язку із великою токсичністю вище зазначених електролітів, було проведено пошук альтернативних реактивів для поставленої задачі створення електричних контактів. Для цього можна використати йодистий електроліт сріблення [133]. У цьому розчині срібло знаходиться у вигляді комплексної солі K_2AgJ_3 отриманої розчиненням $AgNO_3$ в концентрованому розчині KJ за наступною схемою:

$$AgN0_3+3KJ=K_2AgJ_3+KNO_3 \qquad (3.3)$$

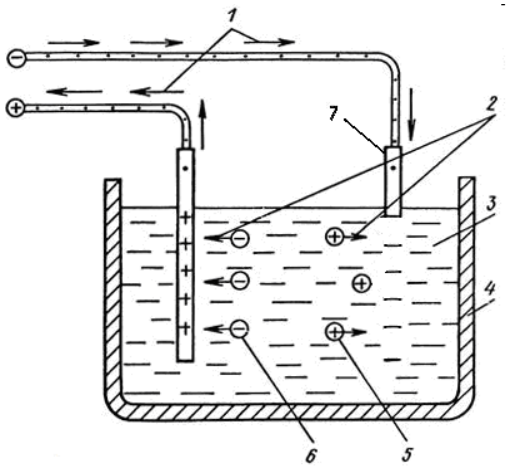


Рис. 3.1. Схематичне зображення електрогальванічного нанесення контактів:1 – напрям проходження струму; 2 – напрям руху іонів в електроліті; 3 – електроліт; 4 – ванночка з електролітом; 5 – додатньо заряджені іони Ag^+; 6 – від’ємно заряджені іони; 7 – зразок, на який наносять контакти

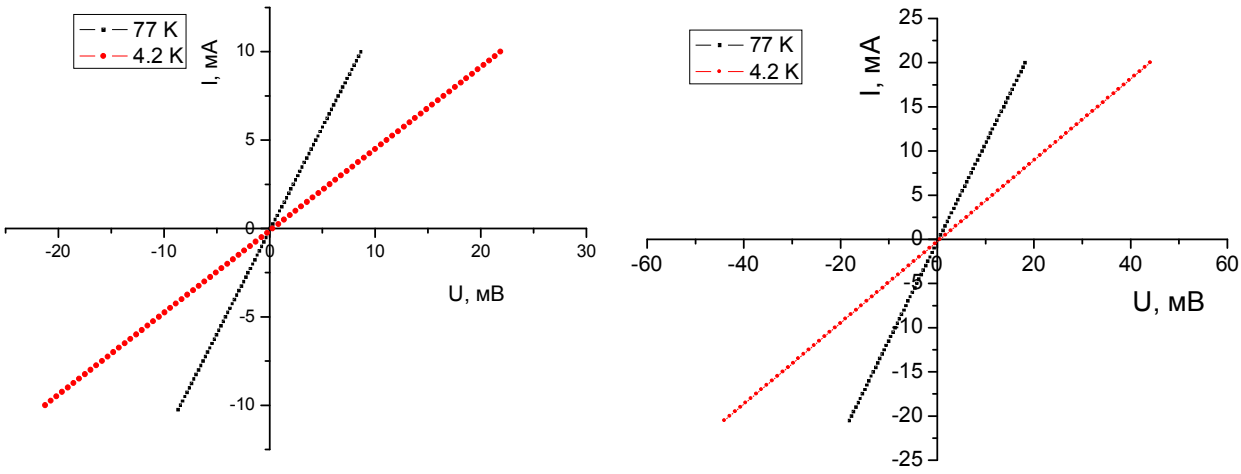
Для приготування одного літра електроліту необхідно: 230–300 г йодистого калію, 15–20 г срібла, 80–100 мл азотної кислоти, а також луг, для регенерації розчину, такий електроліт простий у приготуванні, не вимагає кип'ятіння і фільтрації і практично не має втрат срібла. Покриття, одержувані з цього електроліту, дрібнокристалічні, світлі, з жовтуватим відтінком, що практично не впливає на його фізико-механічні властивості. Вихід по струму в йодистим електроліті дорівнює 100%, підвищення концентрації срібла в розчині дозволяє підняти допустиму густину струму. Розсіювальна здатність цього електроліту досить висока і дає можливість покривати складно

профільовані деталі. При нанесенні металу на зразок під струмом, не потрібно проводити операції попереднього сріблення , так як йодистий комплекс срібла досить міцний.

Технологічний процес виготовлення контактів полягає у зануренні торців НК у водний розчин електроліту, головним компонентом якого є солі [135]. Електрохімічна обробка приконтактних областей здійснювалася в електролітичних ванночках, зображених на рис. 3.1 НК контактують з негативним полюсом джерела постійного струму, тобто катодом. До позитивного полюса джерела підключають пластини або прутки з того металу, якими покривають приконтактну область НК Si. Для початку процесу електролізу необхідно підключити до зразку провід і занурити в електроліт . Напруга встановлюється в межах 3-ма і 6-ма вольтами. Значення струму необхідно встановити таким, щоб його густина складала 0,2–0,3 А/дм^2. В якості іншого електрода можна використовувати мідь. На ньому виділяється йод, щоб його перетворити назад у йодистий срібло , в розчин додаємо лугу КОН.

Для проведення подальших експериментів із визначення електрофізичних параметрів потрібно переконатися чи створені контакти являються омічними, було проведено вимірювання ВАХ контактів. Для дослідження ВАХ контакту, створювали як мінімум три контакти – два крайні і середній – досліджуваний. Отримані результати досліджених ВАХ наведені на рис. 3.2.

Як видно з рис.3.2, отримані ВАХ за низьких температур лінійні, незалежно від напряму пропускання струму, що дозволяє використовувати даний метод для створення електричних контактів і дослідження електрофізичних характеристик НК Si. Зокрема для НК Si з діаметром 10 мкм $R_{4,2K}$ = 2,32 Ом, R_{77K} = 0,87 Ом та з діаметром 24 мкм $R_{4,2K}$ = 2,31 Ом, R_{77K} = 0,92 Ом.



а) *б)*

Рис. 3.2. ВАХ НК Si з діаметром 10 мкм (а) та 24 мкм (б) за T=4,2 K та 77 K

В таблиці 3.1 наведено основні параметри досліджуваних ниткоподібних кристалів кремнію та кремнію-германію.

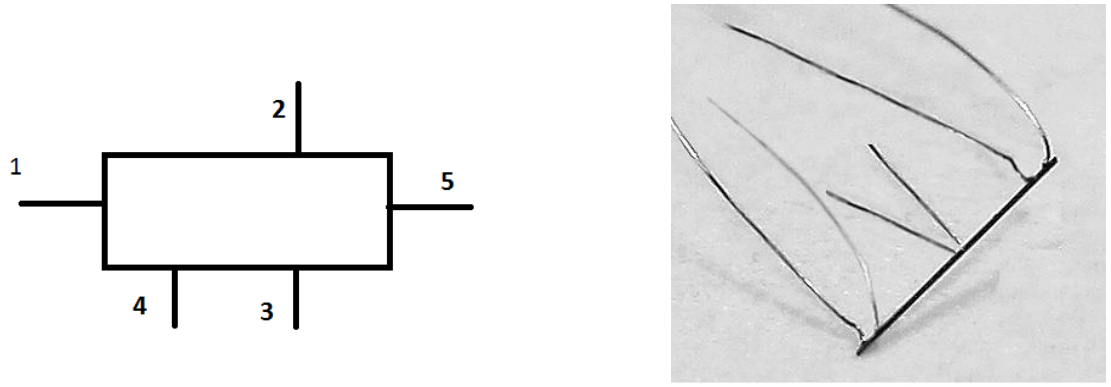
Таблиця 3.1

Параметри досліджуваних ниткоподібних кристалів кремнію та кремній-германій

Сполука	**Діаметр поперечного перерізу,мкм**	**Питомий опір* ρ_{300K}, Ом×см**	**Ступінь наближення до ПМД**
Si	5–10	0,008	Металева область ПМД
Si	20–40		
Si	5–10	0,009	Поблизу металева область ПМД
Si	20–40		
Si	5–10	0,011	Поблизу ПМД з металевого боку
Si	20–40		
Si	5–10	0,014	Поблизу ПМД з діелектричного боку
Si	20–40		
Si	5–40	0,0168	Діелектрична область
Si	20–40		
Si-Ge	5–40	0,02	Діелектрична область
Si-Ge	20–40		

* У таблиці наведено усереднений питомий опір зразків різного діаметра

Для визначення фізичних властивостей носіїв заряду [136], було проведено вимірювання холлівської різниці потенціалів та електропровідності зразків, що дозволило оцінити концентрацію і їх рухливість μ_H. Оскільки, при вимірах в сумарну напругу, крім ЕРС Холла можуть вносити внесок інші гальвано - і термомагнітні ефекти, тому використовувалась 5 контактна схема рис. 3.3.



а) *б)*

Рис.3.3. Схематичне розміщення контактів на зразку для холлівських вимірювань (а) та фотографія НК Si з контактами (б)

Розрахунки на основі холлівських вимірювань дозволили оцінити концентрацію легуючої домішки для досліджуваних зразків НК Si, зокрема для НК із питомим опором ρ_{300K}=0,009 Ом×см поблизу ПМД з металевого боку із діаметром d=30 мкм і d=5 мкм становила $5{,}5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ і $5{,}3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, відповідно.

3.2. Електричні характеристики НК Si та SiGe в околі переходу метал–діелектрик на постійному струмі

У більшості напівпровідникових приладів, у тому числі сенсорів фізичних величин в основу роботи покладено температурну залежність електропровідності кристалів та її зміни під впливом зовнішніх чинників таких як, наприклад магнітного поля, частоти струму, деформації тощо. Не

дивлячись на те, що механізми перенесення носіїв заряду в НК Si вивчали у [137–140], проте питання щодо транспорту носіїв заряду в кристалах з малим поперечним перерізом порядку 5–10 мкм в околі переходу метал-діелектрик в інтервалі кріогенних температур недостатньо досліджені. Тому вимірювання електрофізичних характеристик ниткоподібних кристалів Si за низьких температур на постійному та змінному струмі (що буде розглянуто в подальшому) дасть можливість комплексно дослідити механізми транспорту носіїв заряду та уточнити кількісні параметри електропровідності в ниткоподібних кристалах Si та SiGe в околі переходу метал діелектрик за низьких температур.

Результати дослідження температурних залежностей питомого опору НК Si та SiGe наведено на рис. 3.4–3.7. Для НК Si з питомим опором 0,008 Ом×см, що відповідає металевому характеру провідності зображено на рис. 3.4. Як видно з рисунка, температурна залежність опору даної групи зразків посилюється з підвищенням температури. У зразках з питомим опором порядку 0,009 Ом×см, що відповідає близькості ПМД (рис. 3.5) характеру провідності притаманний пік в інтервалі 50 К, що пов’язано з домінуючим внеском рухливості у залежність опору. Для зразків НК Si з питомим опором 0,011–0,0168 Ом×см, що відповідає напівпровідниковому характеру провідності відбувається зменшення опору із підвищенням температури рис. 3.6–3.7. На рис. 3.7 також наведено температурну залежність опору НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,03) з питомим опором 0,02 Ом×см, яка також відповідає напівпровідниковому характеру зміни опору і вищому значенню опорів за температури рідкого гелію порівняно з НК Si.

Проте, результати експериментів проведені за різних значень питомих опорів для різних діаметрів НК Si показали, що лише у випадку питомого опору, значення якого є порядку 0,009 Ом×см спостерігаються відмінності у низькотемпературній області для різного діаметра, що показано на рис. 3.5. В цьому разі такі досліджувані кристали можна поділити на дві групи: група I

(*d*=5–10 мкм); б) група II (*d*=20–40 мкм), характер провідності яких суттєво відрізняється.

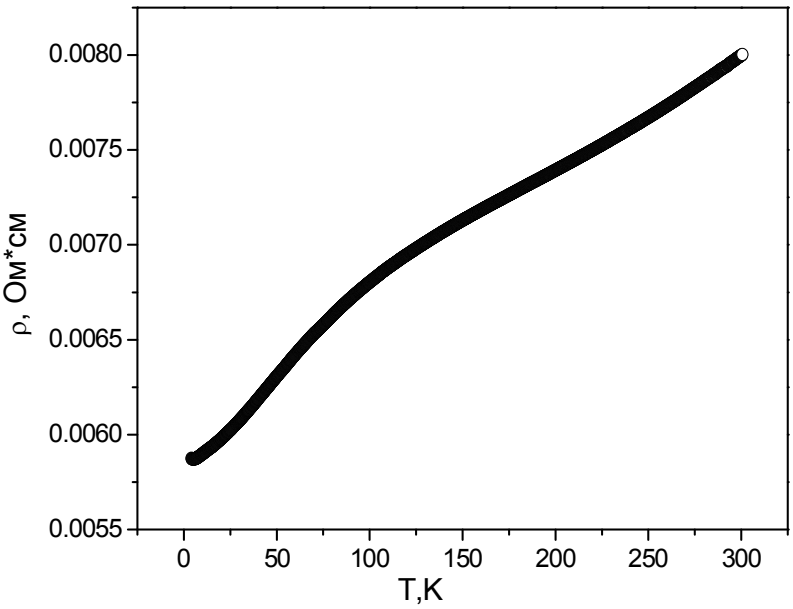


Рис. 3.4. Температурна залежність питомого опору НК Si (ρ_{300K}=0,008 Ом×см, d=30 мкм)

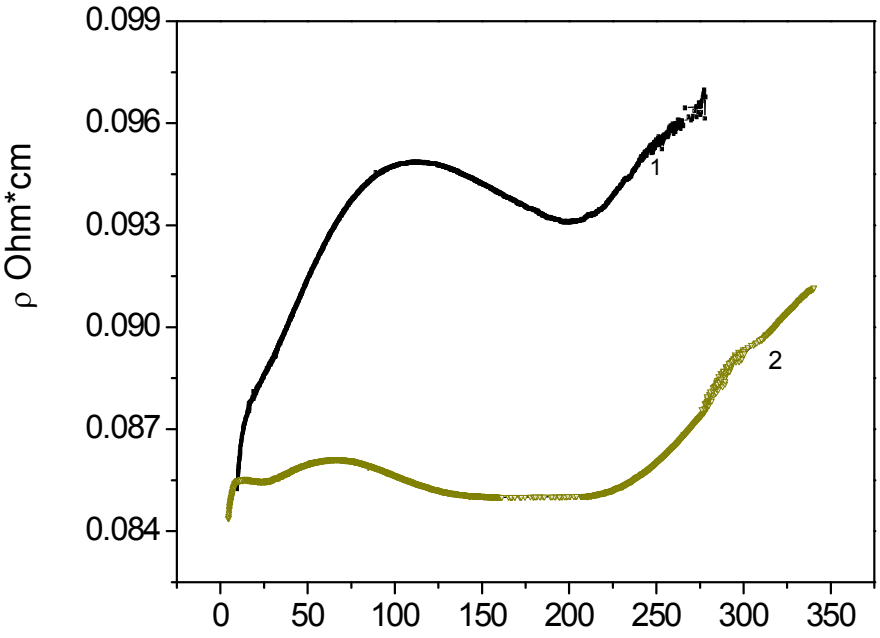


Рис. 3.5. Температурна залежність питомого опору НК Si (ρ_{300K}=0,009 Ом×см): група I (d=5–10 мкм) та група II (d=20–40 мкм)

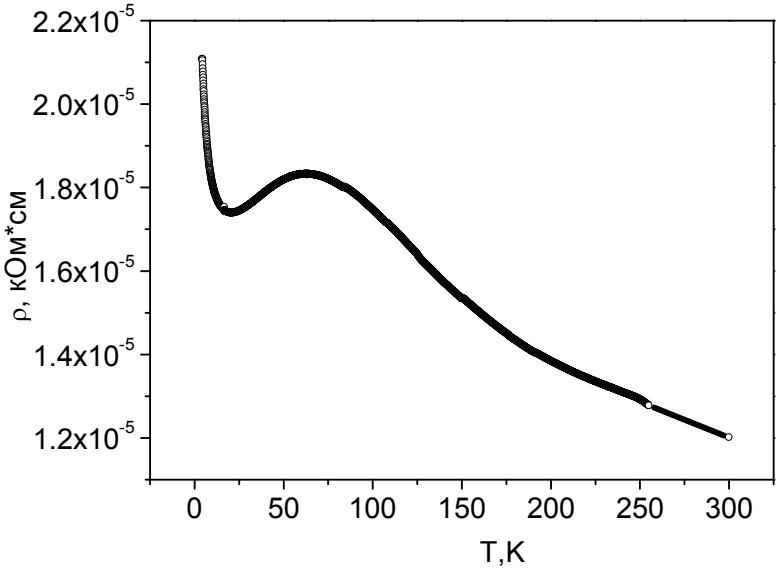


Рис. 3.6. Температурна залежність питомого опору для НК Si (ρ_{300K}=0,011 Ом×см, d=30 мкм)

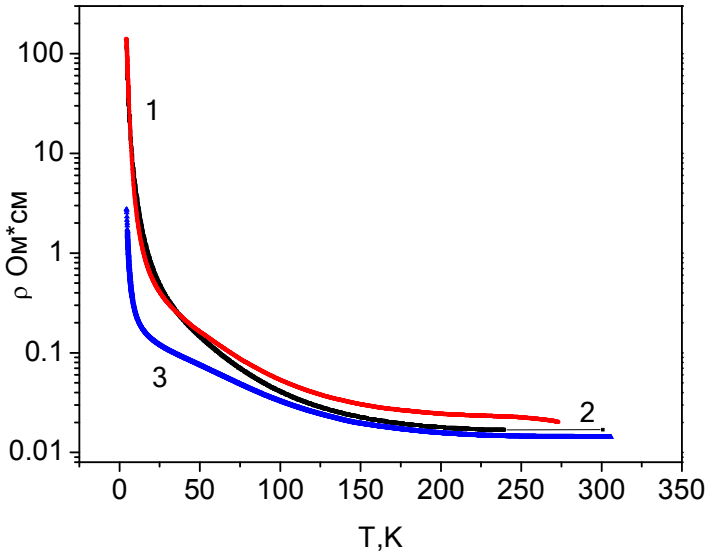


Рис. 3.7. Температурні залежності питомого опору для НК SiGe (1 – ρ_{300K}=0,02 Ом×см) та НК Si (2 – ρ_{300K}=0,0168 Ом×см,3- ρ_{300K}=0,0142 Ом×см d=30 мкм)

Окрім цього, на температурних залежностях провідності в інтервалі низьких температур спостерігається ряд особливостей [135], зокрема максимум за температури 10–15 K, який більше виражений у кристалах більшого діаметра, та немонотонний характер зміни опору в області вищих

температур від 60 К до 200 К.У цій температурній області можна виділити широкий максимум питомого опору в інтервалі температур 70–100 К та мінімум за температур 150–200 К. Пояснення причини немонотонної зміни опору у вказаному температурному інтервалі слід шукати у безпосередній близькості зразків до ПМД. Для таких зразків концентрація носіїв заряду практично не залежить від температури в інтервалі 60–200 К. Тому основний вклад у температурну залежність питомого опору вноситиме залежність рухливості. Для вказаного інтервалу температур рухливість зразків описується кривою (рис. 3.8) з максимумом, положення якого визначається концентрацією легуючих домішок та відповідає мінімуму на залежностях рис. 3.5.

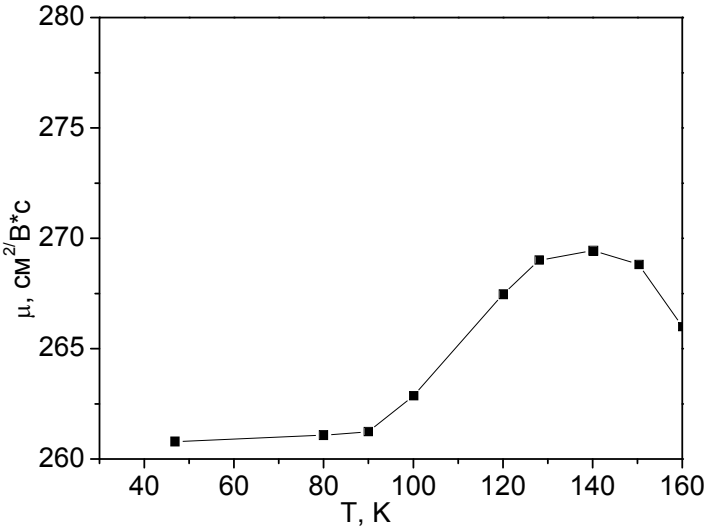


Рис. 3.8. Залежність рухливості НК Si від температури (ρ_{300K}=0,009 Ом×см, d=30 мкм)

Природа низькотемпературного максимуму питомого опору при температурі 10–15 К буде обговорена нижче (див. п. 4.2 розділ 4).

Для визначення механізму електропровідності та розрахунку енергії активації домішки для описаних вище груп зразків НК Si з різним вмістом бору були оцінені енергії активації згідно загальноприйнятої методики:

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right), \qquad (3.4)$$

де ε_i – енергія активації того чи іншого механізму провідності у певному температурному інтервалі, kT– теплова енергія носіїв заряду. Індекс i має наступні значення:

$i=1$ описує провідність, пов'язану з іонізацією домішок;

$i=2$ описує провідність по делокалізованих домішкових станах;

$i=3$ описує стрибкову провідність за рахунок стрибків носіїв заряду між різними локалізованими станами;

На основі температурних залежностей питомого опору (рис. 3.7–3.8) були визначені енергії активації домішкової провідності НК Si в інтервалі кріогенних температур.

Значення енергії активації визначили за нахилом кривої у низькотемпературній частині залежності $ln(\sigma) = f(1/T)$ (рис. 3.9). Визначення типу механізму провідності, до якого належить одержане значення енергій активації проводили з урахуванням її величини, температурної області спостереження та ступеня легування зразків. В основному електропровідність НК Si визначається однією з трьох енергій активації ε_i (3.1) в залежності від ступеня легування та температурного діапазону вимірювання.

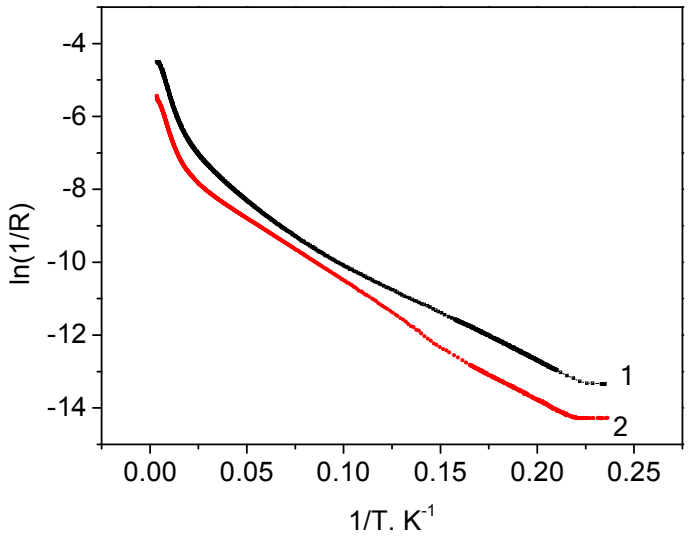


Рис. 3.9. Температурні залежності провідності для НК Si (1 – ρ_{300K}=0,0168 Ом×см, 2 – ρ_{300K}=0,02 Ом×см d=30 мкм)

Враховуючи те, що значення енергії активації стрибкової провідності ε_3 у зразках кремнію є близькою до 1 меВ [141], температурна область її спостереження відповідає (0,05–6) К. Можна припустити, що виявлені нами в інтервалі температур (4,2–6) К енергії активації ε_i відповідають стрибковій провідності з корельованими стрибками по парах домішкових центрів, що наведено у табл. 3.2.

Аналізуючи визначені значення енергії активації бору ε_1 в досліджуваних кристалах НК Si та SiGe, що дорівнюють 12 меВ, 12,6 меВ у кристалах з питомим опором 0,0168 Ом×см, 0,02 Ом×см, є істотно нижчими від енергії активації бору в масивному кремнію 44 меВ. Це пояснюється тим, що за значного ступеня легування (понад 10^{18} $см^{-3}$) бор утворює домішкову зону в НК Si, внаслідок чого відбувається зниження енергії активації.

Таблиця 3.2

Енергії активації НК кремнію та кремній-германій з різним ступнем легування

Група кристалів	ρ, Ом×см	ε_3, меВ	ε_2, меВ	ε_1, меВ
НК Si	0,011	$1{,}6\ 10^{-2}$	-	-
НК Si	0,0168	0,4	2,69	12
НК SiGe	0,02	0,1	2,87	12,6

Відмінності в терморезистивних характеристиках, які спостерігалися в низькотемпературній області для зразків НК Si з діаметрами 5–10 мкм та 20–40 мкм, із питомим опором 0,009 Ом×см, ймовірно, спричинені тим, що домішки входять у більшій мірі у кристали великого діаметра за рахунок більшої швидкості їх нерівноважного росту.

3.3. Методика проведення вимірювання електропровідності НК Si та SiGe на змінному струмі за низьких температур

Для проведення вимірювань на змінному струмі з метою детальнішого дослідження механізмів електропровідності у широкому інтервалі температур необхідно вирішити попередньо низку задач, зокрема врахування у результати вимірювань внеску ліній передачі, стабілізацію температурного поля і кріостат для задання необхідної температури від 4,2 до 300 K. Для низько температурних вимірювань використовувався гелієвий кріостат типу ГКОП, в який поміщався досліджуваний зразок НК Si на спеціальній вставці. Вимірювальний комплекс включає в себе цифрові вольтметри типу Keithley 2000, ПІД регулятор типу E5CN-C2MT-500 AC100-240 і Lock In Amplifier 7265 DSP.

Для задання необхідної температури вимірювання T_0, комп'ютер передає значення T_0 на контролер температури по лінії зв'язку RS-232. У процесі регулювання контролер по черзі опитує цифрові вольтметри Keithley 2000, з'єднані з термопарами. Після отримання інформації про поточну температуру T, в контролері фіксується різниця. Це значення є вхідним параметром для ПІД-регулятора контролера. У ньому формується сигнал управління, який передається або на ЦАП підсилювачів струму нагрівачів, або на підсилювач потужності крокової двигуна газового вентиля кріостату. У першому випадку це призведе до зміни струму нагрівачів, тобто до зміни виділеної потужності на поверхні камери із зразком, а під другому випадку – до зміни потоку газоподібного гелію, тобто до зміни швидкості охолодження. Така комбінована схема дозволяє отримати високу точність контролю температури (не гірше ± 0,05 K) і низькі витрата рідкого гелію.

Модуль імпедансу досліджуваних зразків вимірювали з використанням приладу Lock In Amplifier 7265 DSP (рис. 3.10) на змінному струмі в діапазоні частот 0,01–250 кГц та інтервалі температур 4,2–70 K. Отримані частотні залежності перераховували в дійсну Z’ і уявну Z’’ компоненти

імпедансу та провідності Z’, Z’’ з наступним аналізом експериментальних даних у рамках наближення еквівалентних схем.

Рис. 3.10. Фотографія вимірювальної установки на базі Lock In Amplifier 7265 DSP

Синхронний підсилювач (Lock In Amplifier) використовується для виділення і детектування сигналу змінного струму. Детектування можливе навіть, коли рівень шуму істотно вище корисного сигналу.

Для виділення корисного сигналу синхронний підсилювач використовує метод фазо-чутливого синхронного детектування на частоті опорного сигналу. Шумові компоненти сигналу на інших частотах фільтруються вихідним фільтром низьких частот. В результаті вдається виділити сигнал у смузі частот, який визначається тимчасовою константою фільтра. При цьому смуга може бути звужено до величин недосяжних в підсилювачах з смуговим або резонансним фільтром.

Фазова чутливість може досягати 0,01° в ряді випадків дає додаткову інформацію про досліджувану систему. При синхронному детектуванні потрібно опорний сигнал на фіксованій частоті, а часова стала може задаватися у діапазоні від 10 мкс до 100 кс. Досліджувана система отримує збудження від цього сигналу, а відгук системи аналізується синхронним

підсилювачем. В основі методу лежить просте перемножування гармонійних сигналів .

Наявність в корисному сигналі шумів в широкому частотному діапазоні, вилучаються фазовим детектором і фільтром низьких частот. А шумові компоненти поблизу опорної частоти приведуть до низькочастотних коливань вихідного сигналу. Ступінь придушення цих коливань залежить від постійної часу фільтра і від його крутизни. Чим більше постійна часу, тим вужча смуга пропускання корисного сигналу і тим краще придушуються шумові компоненти. Тільки сигнал на частоті опорного генератора вільно проходить через синхронний детектор.

Для аналізу вкладу ліній передачі на результати вимірювань, які проводилися на змінному струмі, було використано теорію чотирьохполюсника [142], що дозволило усунути негативний вклад ліній передачі на результати вимірювань. Схематичне зображення вимірювальної системи для визначення вкладу ліній зв’язку зображено на рис. 3.11.

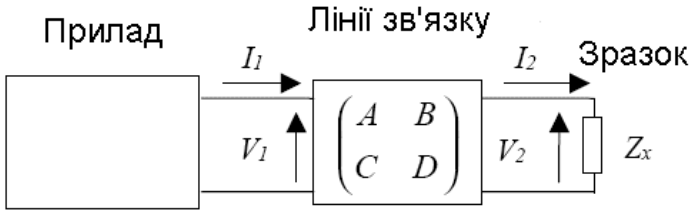


Рис. 3.11. Схематичне зображення вимірювальної системи для визначення вкладу ліній передачі у результати вимірювань опору НК кремнію

У випадку лінійного пасивного чотирьохполюсника зображеного на рисунку рівняння ліній зв’язку виражається через комплексну матрицю передачі наступним чином:

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_2 \cdot \\ I_2 \end{pmatrix}. \qquad (3.5)$$

Якщо Z_x– імпеданс зразка, то з врахуванням співвідношення $Z_x=U_2/I_2$ прилад буде показувати значення

$$Z = \frac{V_1}{I_1} = \frac{AV_2 + BI_2}{CV_2 + DI_2} = \frac{AZ_x + B}{CZ_x + D} \quad (3.6)$$

Визначивши імпеданс холостого ходу $Z_0=Z(_{Zx=\infty})A/C$ і короткого замикання $Z_S=Z(Z_{x=0})=B/D$ враховуючи, що чотирьохполюсник являється зворотнім і симетричним, то для нього A=D відповідно після перетворень знаходимо:

$$Z_x = \frac{Z_S - Z}{Z / Z_0 - 1} \quad (3.7)$$

Формула (6) є основною для широкого використання в промислових приладах алгоритму “Open-Short” [143].

При опрацюванні експериментальних даних для отримання значень параметрів елементів еквівалентної схеми, що описує процеси у кристалах, проводилось моделювання з використанням програми Zview [144]. Моделювання базується на методі послідовного наближення, в результаті якого знаходять максимально близьке значення між експериментальними і розрахованими значеннями параметрів еквівалентної схеми. Програма дозволяє оцінити величину відносної похибки відхилення параметрів еквівалентної електричної схеми відносно експериментальних даних [145].

3.4. Імпедансні характеристики НК Si та SiGe в області переходу метал–діелектрик на змінному струмі

Вимірювання на постійному струмі дають, зазвичай, сумарний результат зумовлений усередненим струмом, який протікає по всьому об’єму зразка. Використання ж імпедансної спектроскопії дозволяє провести аналіз електричного відгуку досліджуваного зразку на змінному струмі, який пропускається через зразок і зумовлює перенесення носіїв заряду. Електричний відгук зразка буде обумовлений суперпозицією мікроскопічних процесів перенесення заряду, які приводять в процесі до зміни

макроскопічного сигналу, який і реєструється приладом. Оскільки перенесення заряду може бути пов'язано із декількома взаємопов’язаними процесами, кожний з яких може відбуватися при різних швидкостях або різними каналами (це і перенесення заряду через фазові границі, електродні границі та інші), тому в цьому разі більш детальніше дослідити механізми електропровідності дозволяє імпедансна спектроскопія [145, 146].

Для досліджуваних зразків із питомим опором від 0,008–0,02 Ом×см, були отримані залежності, які відображені на діаграмах Найквіста, що представлені на рис. 3.7–3.10. Як видно з рис. 3.7 для зразків з концентрацією домішок, що відповідає металевому боку ПМД, діаграма Найквіста вказує на індуктивний характер опору в усьому вимірюваному інтервалі температур 4,2–70 K, тобто проявляється так званий характер “від’ємної” ємності, подібний характер спостерігався авторами у роботах [146–148]. Варто відзначити, що на діаграмі Найквіста для таких зразків реактивна складова опору, що має індуктивний характер досягає найбільшого значення, яке спостерігається за 4,2 K, проте з підвищенням температури такий характер реактивного опору в меншій мірі проявляється.

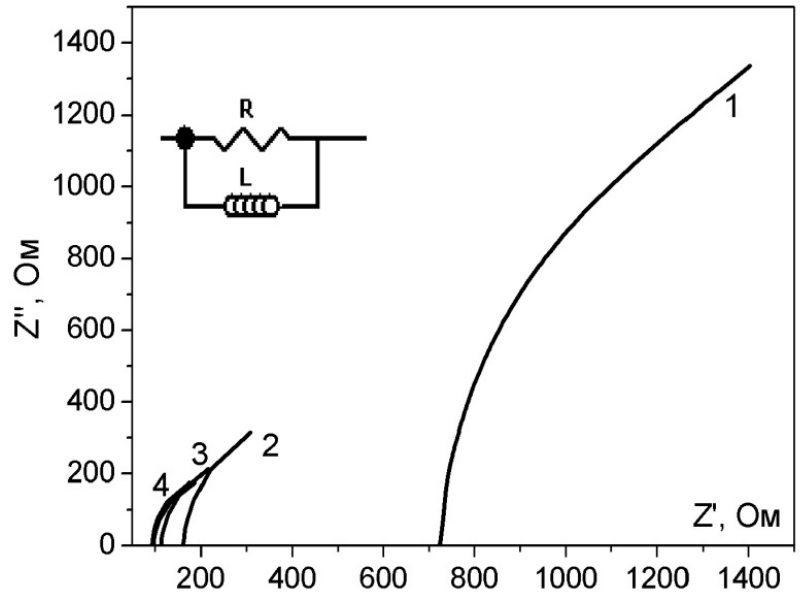


Рис. 3.12. Діаграма Найквіста НК Si ρ_{300K} =0,009 Ом×см, d=30 мкм за температури: 4,2 K (1), 20 K (2), 50 K (3) та 70 K (4)

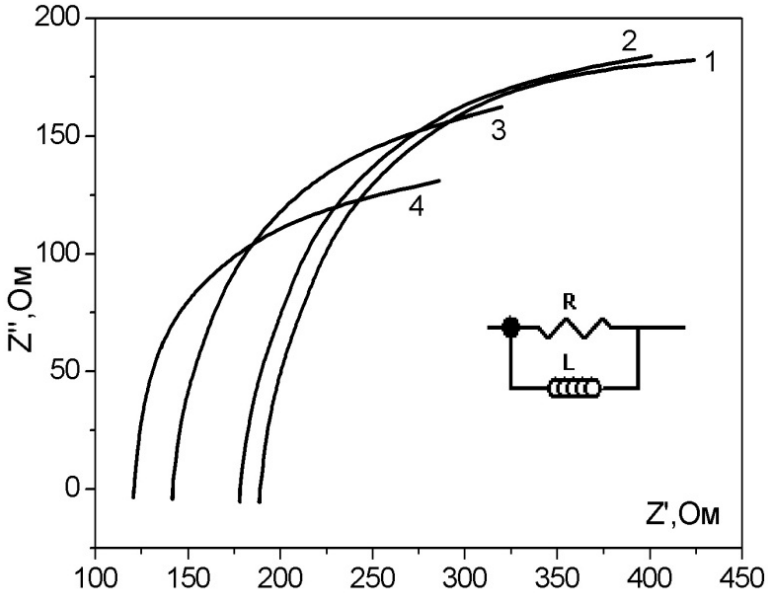


Рис. 3.13. Діаграма Найквіста НК Si ρ_{300K}=0,011 Ом×см, d=30 мкм за температури: 4,2 K (1), 20 K (2), 50 K (3) та 70 K (4)

У той же час для зразків з концентрацією домішок, яка відповідає діелектричному боці ПМД, на діаграмі Найквіста за T=4,2 K проявляється від'ємна гілка або ємнісний характер опору (рис. 3.14–3.15), причому зі зменшенням концентрації домішки спостерігається зростання ємнісної складової опору [149, 150].

Оскільки за визначення ємнісна складова опору X_c є величиною, оберненою до ємності, то зі зменшенням концентрації домішки у зразках відбувається зменшення значення ємності. Окрім того, для всіх зразків з діелектричного боку переходу метал–діелектрик при підвищенні температури (T>20–30 K) спостерігається зміна характеру реактивної складової опору, тобто ємнісний характер змінюється на індуктивний з ємнісним "хвостом" в низькочастотній області, причому зі зменшенням концентрації домішок цей характер посилюється [151, 152].

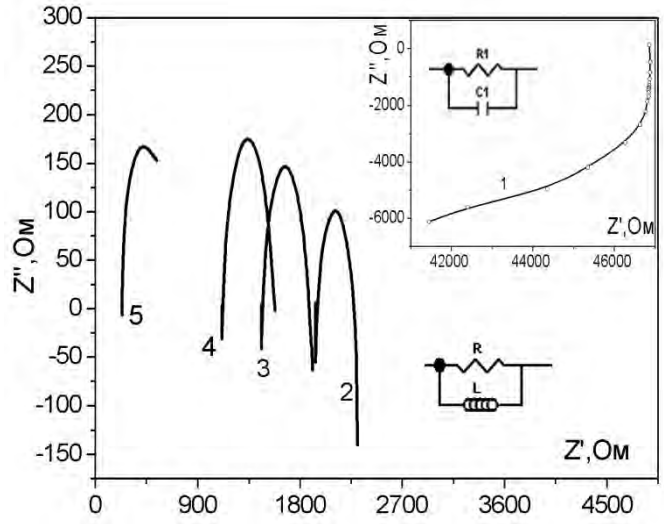


Рис. 3.14. Діаграма Найквіста для НК Si (ρ_{300K}=0,0168 Ом×см, d=30 мкм) за температури: 4,2 К (1), 20 К (2), 30 К (3), 60 К (4) та 70 К (5)

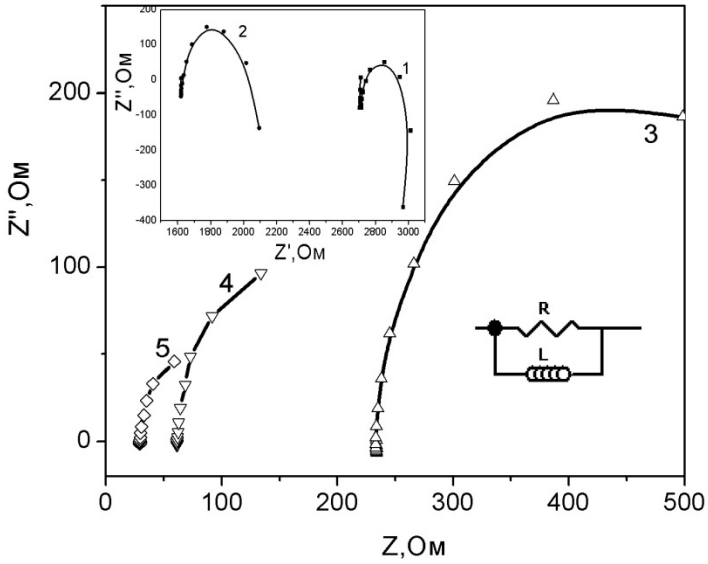


Рис. 3.15. Діаграма Найквіста для НК SiGe (ρ_{300K}=0,02 Ом×см, d=30 мкм) за температури: 4,2 К (1), 10 К (2), 20 К (3), 30 К (4) та 40 К (5)

Оскільки імпедансні характеристики містять не тільки реактивну і активну складову опору, але й частоту, то на одному графіку проблематично подати змістовне зображення комплексної електричної характеристики. Тому поряд з діаграмою Найквіста для уточнення аналізу процесів, які відбуваються в напівпровіднику проводимо аналіз залежностей $\varphi(\omega)$ т.з. діаграма Боде. З аналізу діаграм Боде помітно, що в зразках з металевим характером провідності (рис. 3.16) з підвищенням частоти збільшується опір

у всьому температурному інтервалі, а тангенс кута максимуму діелектричних втрат відповідно до графічних залежностей tg$\varphi(\omega)$ припадає на частоту ~ 100 кГц. Для зразків з діелектричного боку ПМД в низькотемпературній області з підвищенням частоти відбувається зменшення опору, а тангенс кута діелектричних втрат tgδ(ω) в частотному діапазоні 10^3–10^6 Гц стає від'ємним рис. 3.17. При цьому в області частот близьких до 100 кГц за 4,2 К спостерігається резонансний характер зміни тангенса кута діелектричних втрат.

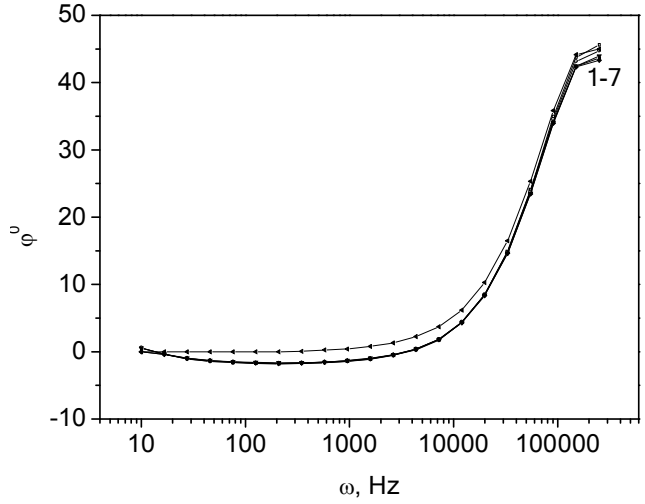


Рис. 3.16. Діаграма Боде для НК Si 0,009 Ом×см в температурному інтервалі 4,2 К (1), 10 К (2), 20 К (3), 30 К (4), 50 К (5), 60 К (6), 300 К (7)

Для зразків НК Si та SiGe, які більш віддалені від ПМД в діелектричному боку розширюється температурний інтервал, в якому проявляється резонанс за низьких температур, як видно з діаграм Боде наведених на рис. 3.17–3.19. З підвищенням температури (T>20–30 К) у зразках з діелектричного боку ПМД характер діаграм Боде змінюється – частотні залежності опору стають подібними стосовно відповідних частотних залежностей кута діелектричних втрат зразків з металевого боку ПМД; тангенс кута діелектричних втрат стає додатнім. Відмінністю залежності тангенса кута діелектричних втрат від частоти, на відміну від зразків з металевого боку ПМД, є чітко виражений резонансний характер зміни з

температурою, причому частота максимальних діелектричних втрат зростає з підвищенням температури.

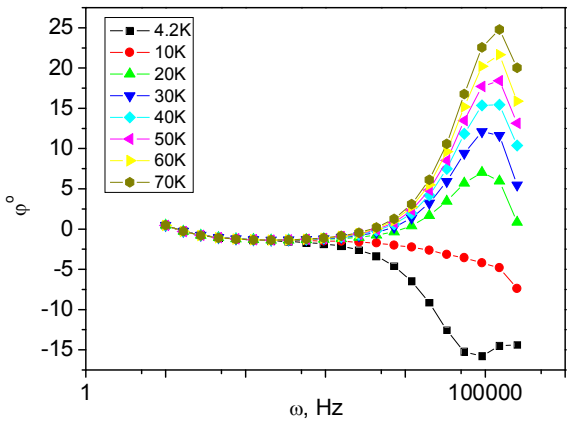


Рис. 3.17. Діаграма Боде для НК Si 0,0142 Ом×см в температурному інтервалі 4,2–70 К

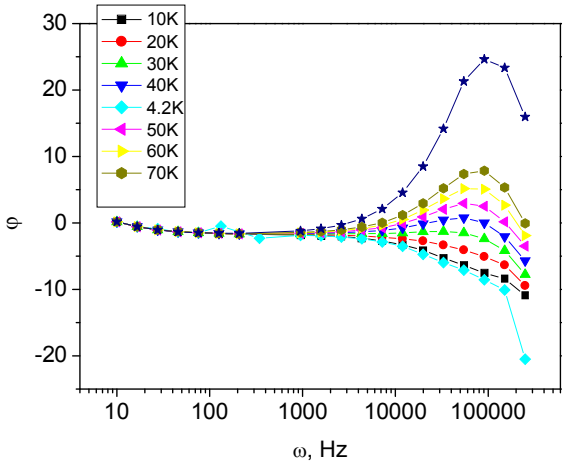


Рис. 3.18. Діаграма Боде для НК SiGe 0,02 Ом×см в температурному інтервалі 4,2–70 К

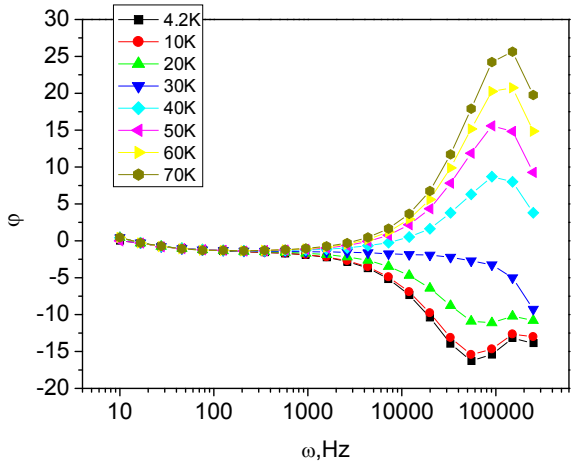


Рис. 3.19. Діаграма Боде для НК Si 0,0168 Ом×см в температурному інтервалі 4,2–70 К

Не дивлячись на те, що аналіз імпедансних досліджень монокристалічних зразків напівпровідникових матеріалів, зокрема пористого кремнію [153], вказує на наявність ємнісного характеру опору на діаграмі Найквіста, дослідження показали, що більшість зразків НК Si незалежно від ступеня наближення до ПМД демонструють індуктивний характер опору на

діаграмах Найквіста (за винятком інтервалу низькотемпературної провідності T<30 K для зразків з діелектричного боку ПМД).

Пояснення причини виникнення індуктивного характеру імпедансу в зразках НК Si варто шукати в особливостях поширення змінного струму в тонкому ниткоподібному кристалі. Розподіл домішки в НК кремнію відбувається нерівномірно за рахунок чого більша концентрації її зосереджена поблизу поверхні [149–151]. Для перевірки припущення про збільшення ролі поверхневої провідності ми дослідили імпеданс зразків вздовж осі кристалу і в поперек. При постановці задачі цих досліджень ми виходили з міркувань, що у випадку поперечних зразків струм поширюється в основному по поверхні зразка, тоді як у поздовжньому напрямі вклад поверхні зростає лише на високих частотах.

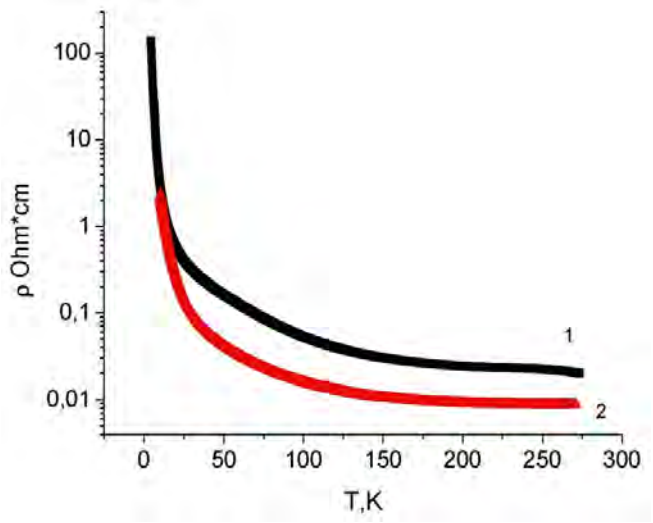


Рис. 3.20. Температурна залежність повздовжнього (1) і поперечного (2) опору легованого НК Si (ρ_{300K}=0,0168 Ом×см, d=30 мкм)

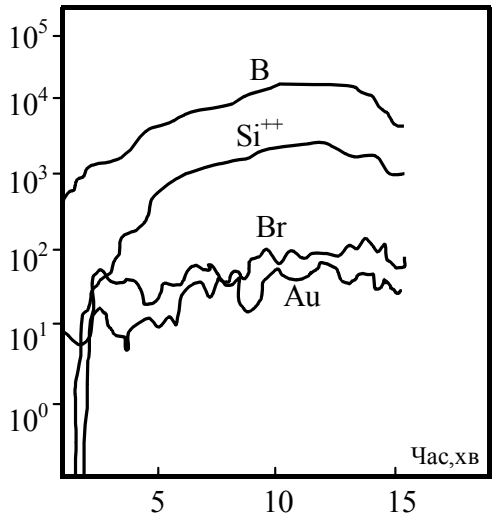


Рис. 3.21. Елементний вміст НК Si (в залежності від часу іонного травлення поверхні зразків)

Типові результати досліджень температурних залежностей питомого опору кристалу з питомим опором ρ_{300K}=0,02 Ом×см в поперечному та поздовжньому напрямі наведено на рис. 3.20. Як видно з рисунка, поперечна провідність виявилася значно вищою, ніж поздовжня. Отримані дані

підтверджуються результатами Оже-спектроскопії [92] поверхневого вмісту НК з послідовним травленням поверхневих шарів іонами Ar^+ (рис. 3.21), з якого чітко видно зростання концентрації бору в поверхневому шарі.

Ймовірно, такий ефект спостерігається при проходженні змінного струму вздовж НК Si з відносно малим діаметром. Відповідно до цього ефекту відбувається захоплення -перевипромінювання вільних носіїв поверхневими таммівськими станами, які слугують центрами захоплення носіїв заряду, що і спричинює відставання струму відносно напруги. Результат вище описаного процесу і спостерігається на діаграмі Найквіста у вигляді індуктивного характеру імпедансу [149–152].

Згідно проведених попередніх вимірювань електропровідності НК Si з концентрацією домішки, що відповідає діелектричному боку ПМД [154], в низькотемпературній області спостерігається моттівська стрибкова провідність із змінною довжиною стрибка. В цьому разі носії заряду локалізовані на домішках і здійснюють стрибки в межах домішкової зони. За умови прикладання постійного струму, чи змінного струму низької частоти $<10^2$ Гц цей процес має активаційний характер, тобто відбувається з енергією активації від долей до декілька меВ [135] і, відповідно, відбувається з втратами енергії. На діаграмі Боде в області низьких частот спостерігаються незначні діелектричні втрати, а опір діелектричних зразків з частотою практично не змінюється (див. рис. 3.17–3.19)

При підвищенні частоти змінного струму ($>10^3$ Гц) за рахунок поверхневої провідності локалізовані на домішках носії заряду зазнають впливу: прямого зміщення полем зовнішнього змінного струму, в результаті чого може ініціюватися стрибок носія заряду на сусідню домішку. Оскільки генерація носіїв заряду відбувається з домішкового рівня, в зразку з'являються додатні заряджені домішкові центри, що приводить до зростання ємнісного внеску в опір зразка. Аналогічні процеси спостерігалися раніше в гетеропереходах Ge-Si. Змінне електричне поле з частотою $>10^3$ Гц збуджує

процес розрядки цих центрів, в результаті чого в зразку лавиноподібно наростає провідність (опір зразка падає), що супроводжується появою від'ємного значення тангенса кута втрат на діаграмі Боде (див. рис. 3.17–3.19). Зменшення ємнісного вкладу в опір (збільшення значення ємності), яке спостерігається при наближенні зразків до ПМД з діелектричного боку, зумовлено зростанням концентрації локалізованих носіїв заряду внаслідок збільшення концентрації легуючої домішки [150, 151].

В зразках з діелектричного боку ПМД при вищих значеннях температури (T>20–30 K) відбувається перехід від ємнісного до індуктивного характеру імпедансу. Цей перехід зумовлений переходом від стрибкового механізму провідності по домішковій зоні до зонної провідності, який відбувається за цих температур. За низьких температур носії заряду локалізовані на домішкових рівнях, провідність відбувається за рахунок стрибків в межах домішкової зони, причому провідність прискорюється прикладанням зовнішнього змінного поля. З підвищенням кінетичної енергії теплового руху носії заряду делокалізуються і стають вільними. При прикладанні змінного поля високої частоти за рахунок впливу поверхневої провідності змінюється вигляд діаграм Найквіста та Боде.

У зразках з металевого боку ПМД відсутня стрибкова провідність і як наслідок за рахунок вільних носіїв за високочастотного поля присутній індуктивний характер імпедансу в усьому досліджуваному температурному інтервалі 4,2–70 K.

Необхідно відзначити та проаналізувати вперше виявлене нами явище – резонансний характер частотних залежностей тангенса кута діелектричних втрат. Як видно з рис. 3.17–3.19, резонансний характер (залежність з максимумом $\mathrm{tg}\varphi(\omega)$, який припадає на діапазон частот ~ 70–100 кГц) чітко спостерігається для діелектричних зразків, причому виявлене зростання значення частоти резонансу з підвищенням температури від 4,2 до 70 K. Спостереження резонансу як в області стрибкової, так і в області зонної

провідності свідчить про однакову причину, однак діаметрально протилежний вплив певного чинника на провідність кристалів. Так, в області стрибкової провідності спостерігається максимальне від'ємне значення тангенса кута діелектричних втрат, що рівноцінно приросту енергії. Натомість в області зонної провідності спостерігаються максимальні діелектричні втрати.

Відомо [155], що в НК Si спостерігається механічний резонанс. Частота резонансу є близькою до 1 МГц за кімнатної температури і зменшується при пониженні температури. Ймовірно припустити, що виявлений нами резонансний характер частотних залежностей втрат зумовлений взаємодією з фононами в області механічного резонансу. За умови справедливості цього припущення легко пояснити відмінний характер поведінки тангенса діелектричних втрат. Для порівняно високих температур для вільних електронів фонони відіграють роль центрів розсіювання. Відповідно в області механічного резонансу повинно спостерігатися сильне розсіювання носіїв заряду, що виявлене нами у вигляді максимуму діелектричних втрат. За низьких температур для локалізованих на домішці носіїв заряду стрибок на сусідню домішку, яка знаходиться на досить великій відстані (порядку декілька десятків параметрів гратки), можливий лише за участю фонона. Тоді в області механічного резонансу ми матимемо лавиноподібне наростання носіїв заряду, які приймають участь у процесах переносу зарядів, за рахунок чого отримується максимальне від'ємне значення тангенса кута діелектричних втрат.

3.5. Вплив деформації на імпедансні характеристики НК Si *p*–типу провідності

З метою вивчення п'єзорезистивного ефекту в НК Si та з'ясування механізму переносу носіїв заряду досліджувались залежності опору вільних та деформованих зразків на постійному і змінному струмі в інтервалі

температур 4,2–300 K. Як відомо, ефект п'єзоопору полягає у зміні питомого опору напівпровідника, що виникає під впливом механічного навантаження, яке приводить до пружної деформації кристала. Пружна деформація, в свою чергу, приводить до перебудови енергетичного спектру зон, а отже і зміни цілого ряду властивостей напівпровідника.

Дослідження електропровідності мікрокристалів, якими є НК Si при кріогенних температурах являє собою складну проблему, особливо, якщо необхідно накласти на кристал зовнішнє механічне навантаження. Тому при проведенні досліджень, експеримент часто обмежують вимірюванням на постійному струмі.

На рис. 3.22–3.24 наведено температурні залежності питомого опору $\rho_{300K}=f(T)$ зразків із різним ступенем легування без впливу та під дією деформації стиску, створеної через різницю КТР Si та матеріалу підкладки при охолодженні їх до температури рідкого гелію.

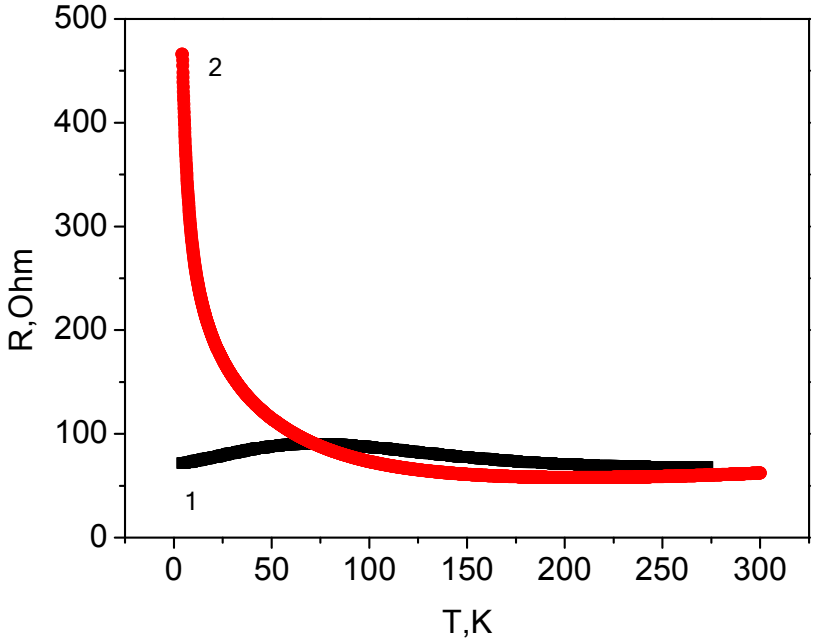


Рис. 3.22. Температурна залежність опору Si ρ_{300K}=0,009 Ом×см до (1) і після деформації (2)

Для НК Si з високим рівнем легування домішки бору (ρ_{300K}=0,009 Ом×см) у досліджуваному температурному інтервалі (4,2–300 K)

характерний металевий хід температурної залежності питомого опору (рис. 3. 22). П’єзоопір цих кристалів має класичний (сміттівський) характер [156]: під дією деформації розтягу їх опір зростає, а під дією деформації стиску – зменшується.

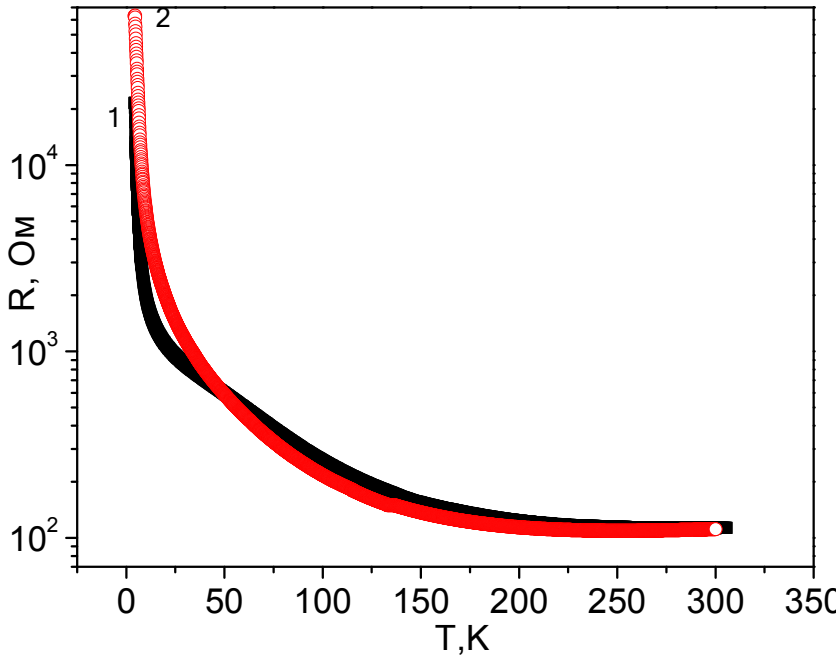


Рис. 3.23. Температурна залежність опору Si ρ_{300K}=0,0142 Ом×см до (1) і після деформації (2)

Під впливом деформації розтягу відбувається перехід від металевого ходу температурної залежності питомого опору вільного кристала (крива 1 на рис. 3.22) до напівпровідникового ходу температурної залежності $\rho(T)$ з характерним негативним значенням температурного коефіцієнту опору (крива 2 на рис. 3.22) [157, 158].

Температурні залежності питомого опору НК Si з концентрацією легуючої домішки поблизу ПМД з діелектричного боку переходу (ρ_{300K}=0,0142 Ом×см) у всьому досліджуваному температурному інтервалі мають типовий напівпровідниковий хід залежності $\rho(T)$ (рис. 3.24).

Як видно з рис. 3.23, а для зразка з проміжним рівнем легування (ρ_{300K}=0,0142 Ом×см) при низьких температурах досягаються рівні

деформації розтягу ε =-3,8×10^{-3} відн. од. та спостерігається незначний деформаційний ефект: при температурі 4,2 К питомий опір змінюється в 2–3 рази; в той час як для менш легованого зразка (ρ_{300K}=0,0168 Ом×см) – на 2–3 порядки (рис. 3.25).

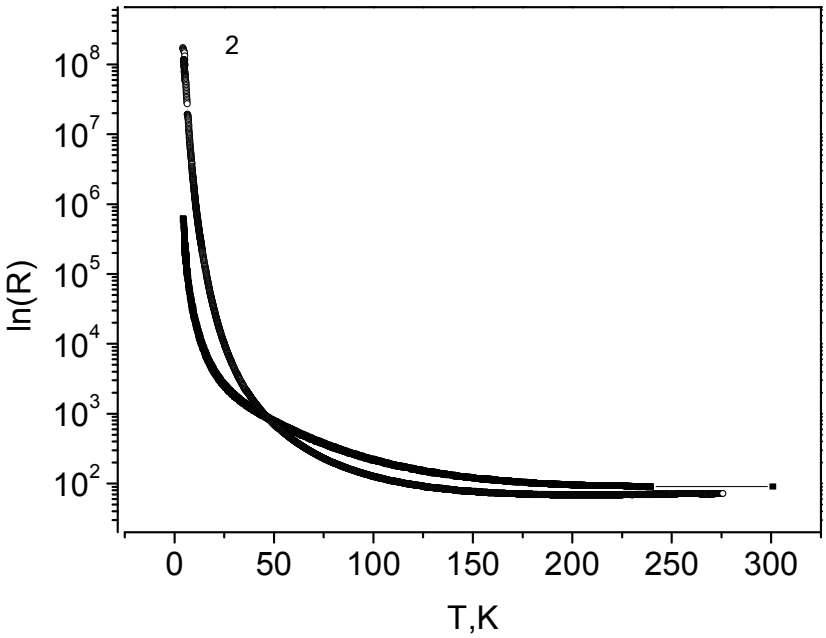


Рис. 3.24. Температурна залежність опору Si ρ_{300K}=0,0168 Ом×см до деформації (1) і після (2)

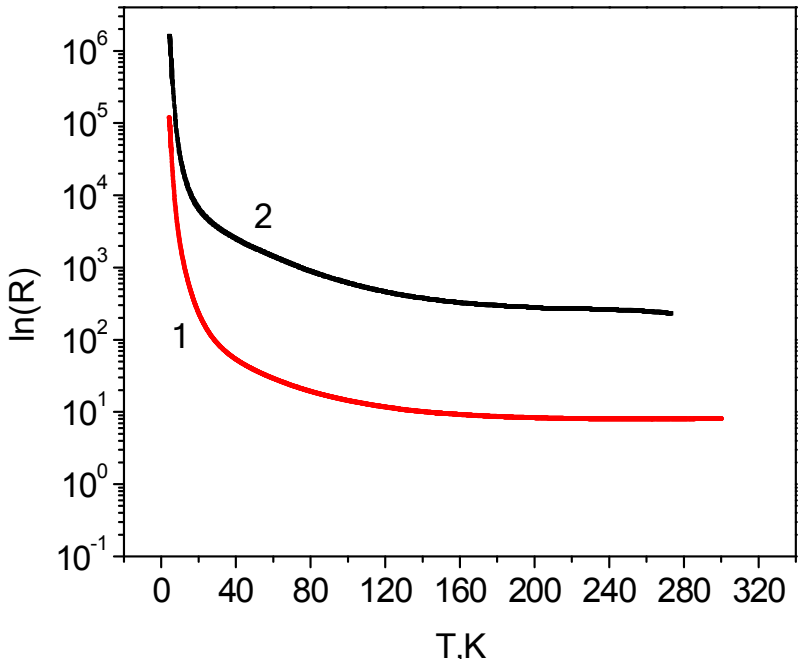


Рис. 3.25. Температурна залежність опору Si ρ_{300K}=0,02 Ом×см до деформації (1) і після (2)

Як бачимо, прикладання одновісної деформації надзвичайно ефективно впливає на питомий опір мікрокристалів в області кріогенних температур. Навіть порівняно невелика за значенням деформація розтягу $\varepsilon=4{,}7\times10^{-4}$ відн. од. збільшує питомий опір зразка в області гелієвих температур більше як в 100 разів. Таке значне зростання п'єзоопору в області низьких температур обумовлене внаслідок дії "некласичного" механізму п'єзоопору [158], що зумовлений транспортом носіїв по локалізованих або частково локалізованих домішкових станах.

Збільшення питомого опору досліджуваних зразків НК не сприяє підвищенню ефективності впливу деформації на питомий опір, а призводить до того, що даний ефект суттєво зменшується. Немонотонний характер температурної залежності зростання опору мікрокристалів кремнію з порівняно слабим рівнем легування свідчить про те, що для таких кристалів область домінування "некласичного" п'єзоопору є значно вужчою і при наближенні до температури рідкого гелію цей ефект майже зникає.

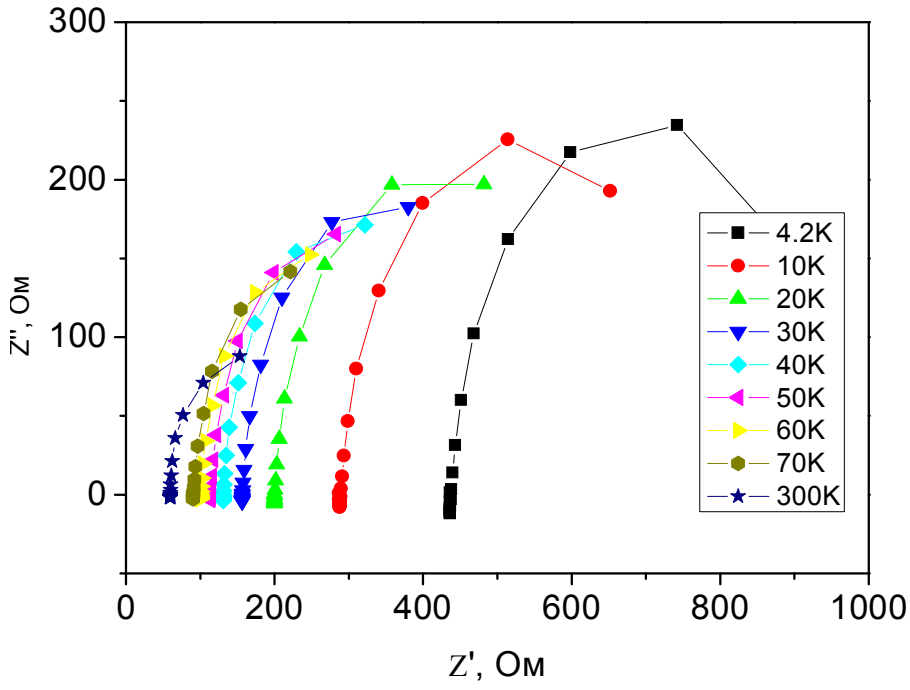


Рис. 3.26. Діаграма Найквіста для деформованих НК Si ρ_{300K}=0,009 Ом×см за температур 4,2–300 K

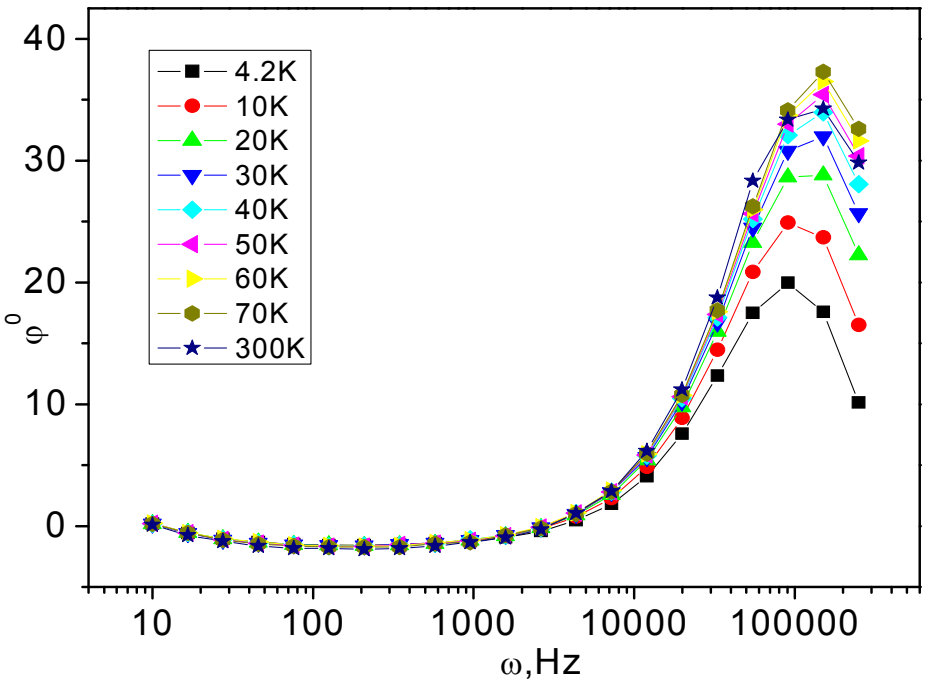
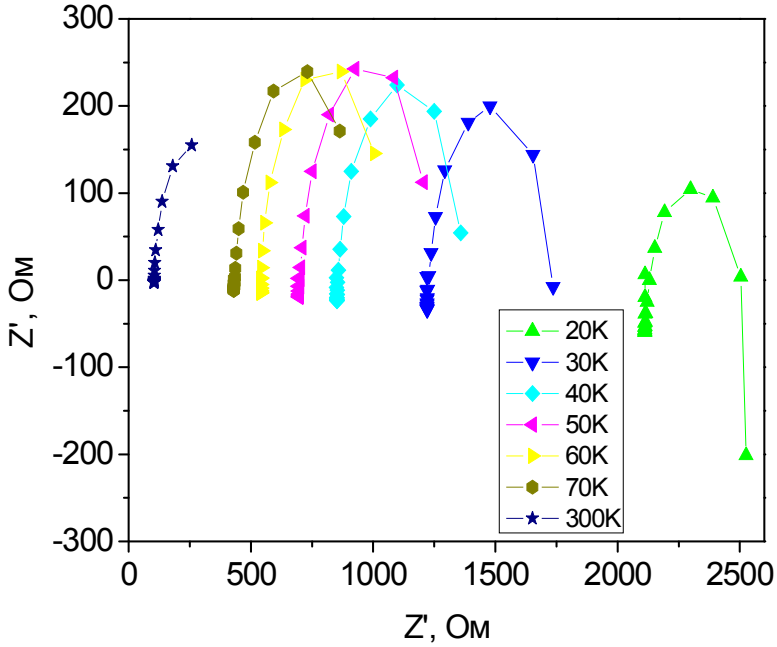
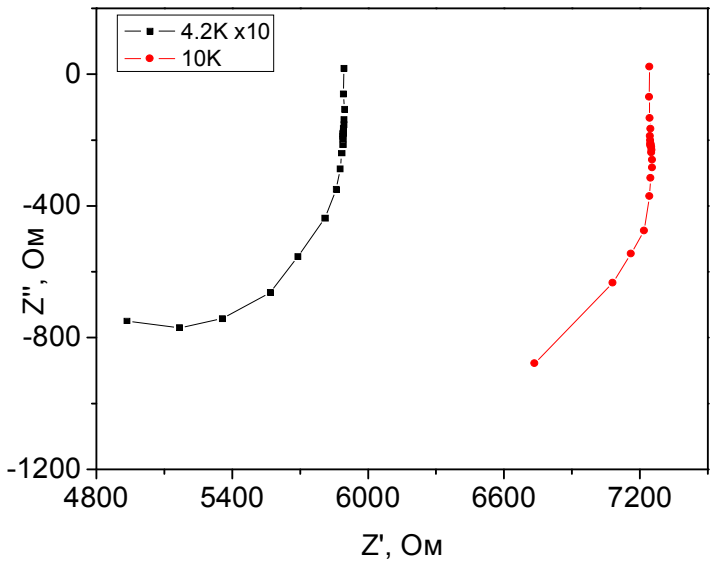


Рис. 3.27. Діаграма Боде для деформованих НК Si ρ_{300K}=0,009 Ом×см за температур 4,2–300 К

Зміна характеру провідності, яка спостерігається на постійному струмі при прикладенні деформації також відображається і при вимірюваннях на змінному струмі. На рис. 3.29 для групи зразків із питомим опором ρ_{300K}=0,0142 Ом×см значення кута зсуву фаз при збільшенні частоти струму в області температур 4,2–10 К набуває від'ємного значення, в області ж вищих температур величина стає додатною. Імпеданс для даної групи зразків (рис. 3.28, б і рис.3.30, б) характеризується залежністю, що відповідає ємнісному відгуку зразків, який із підвищенням температури змінюється індуктивним характером (рис. 3.29, а і рис. 3.31, а). Прикладення деформації до зразків призводить до того, що уже при температурах 4,2–10 К відбувається зміна величини кута зсуву фаз в додатною сторону, що до дії деформації відбувалась при вищих температурах.



а)



б)

Рис. 3.28. Діаграма Найквіста для деформованих НК Si ρ_{300K}=0,0142 Ом×см (а) за температур 4,2–10 К та (б) 20–300 К

Зменшення концентрації легуючої домішки у досліджуваних зразках, що відповідає питомому опору ρ_{300K}=0,0168 Ом×см відображається у розширенні температурної області до 20–30 К, в якій спостерігається імпеданс ємнісного характеру (рис. 3.30, б), а величина кута зсуву фаз при

збільшенні частоти струму набуває додатних значень за нижчих температур. Аналізуючи вище наведені зміни параметрів НК Si, можна зробити висновок, що прикладання деформації до зразків з діелектричного боку ПМД змінює характер імпедансу аналогічно до того, що спостерігається при віддалені у діелектричну сторону.

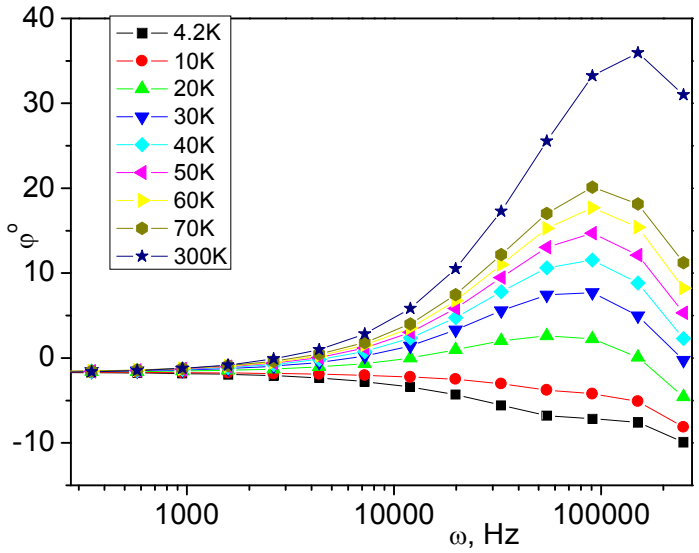
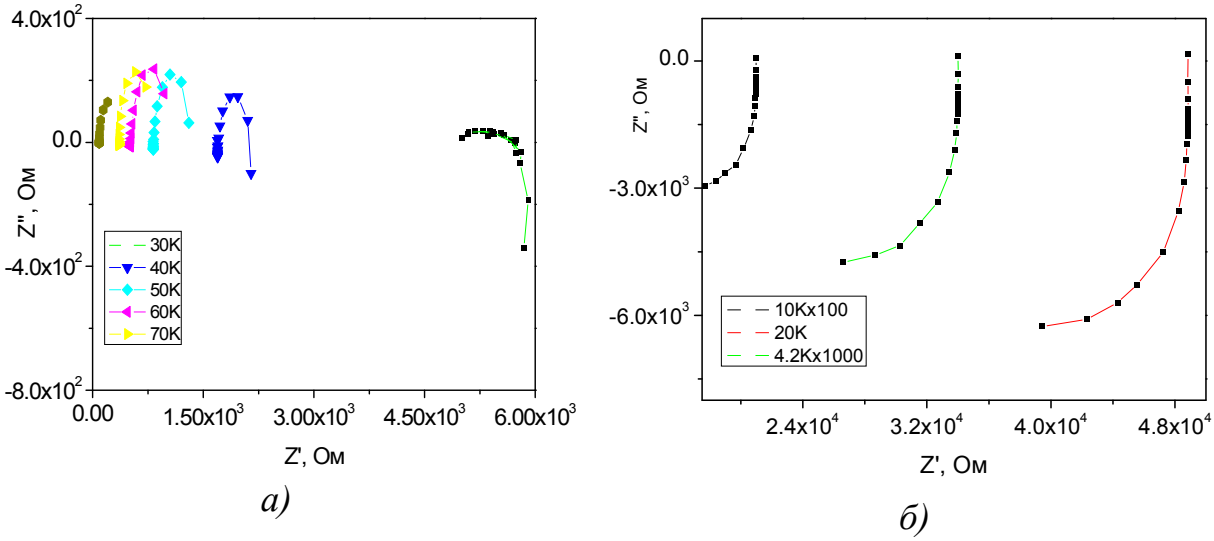


Рис. 3.29. Діаграма Боде для деформованих НК Si ρ_{300K}=0,0142 Ом×см за температур 4,2–300 К



а) *б)*

Рис. 3.30. Діаграма Найквіста для деформованих НК Si ρ_{300K}=0,0168 Ом×см (а) за температур 4,2–20 К та (б) 30–70 К

Отримані результати вимірювань на змінному активної і реактивної складової опору досліджуваних струмі недеформованих зразків були промодельовані еквівалентною схемою, яка включає в себе резистивний, індуктивний та ємнісний елемент, які відповідають еквівалентним значенням індуктивності та ємності зразка, відповідно.

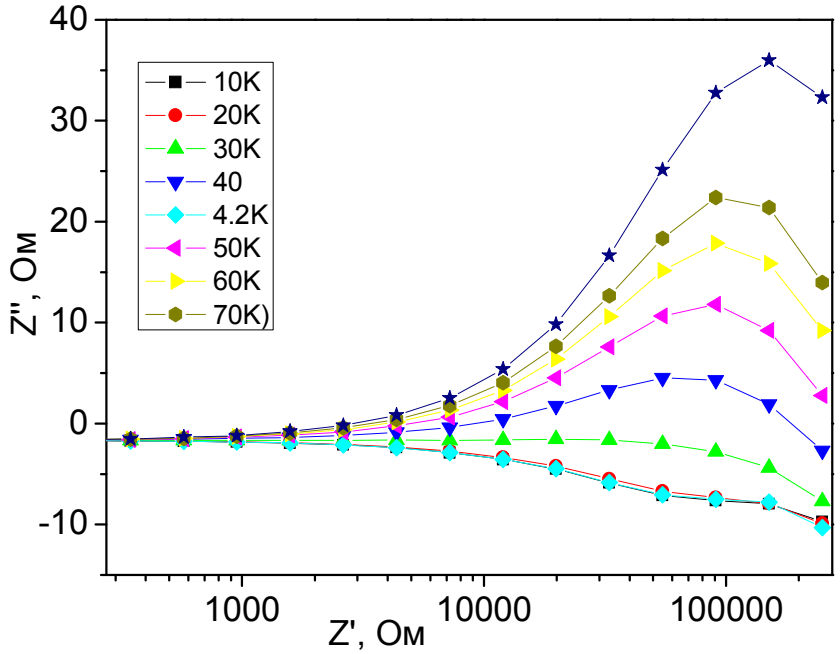


Рис. 3.31. Діаграма Боде для деформованих НК Si ρ_{300K}=0,0168 Ом×см за температур 4,2–70 К

Комп'ютерне моделювання з використанням програми Zview дало можливість побудувати відповідні еквівалентні схеми для досліджуваних груп зразків і отримати чисельні значення параметрів схем. Отримані числові значення еквівалентної індуктивності в залежності від питомого опору і температури зображено на рис. 3.32, рис. 3.33. Як видно з рисунку 3.32, значення еквівалентної індуктивності зменшується з підвищенням концентрації носіїв заряду, що може бути пов'язано з частковою компенсацією поверхневих рівнів вільними носіями заряду. З підвищенням температури значення еквівалентної індуктивності усіх зразків зменшується за квазілінійним законом [149].

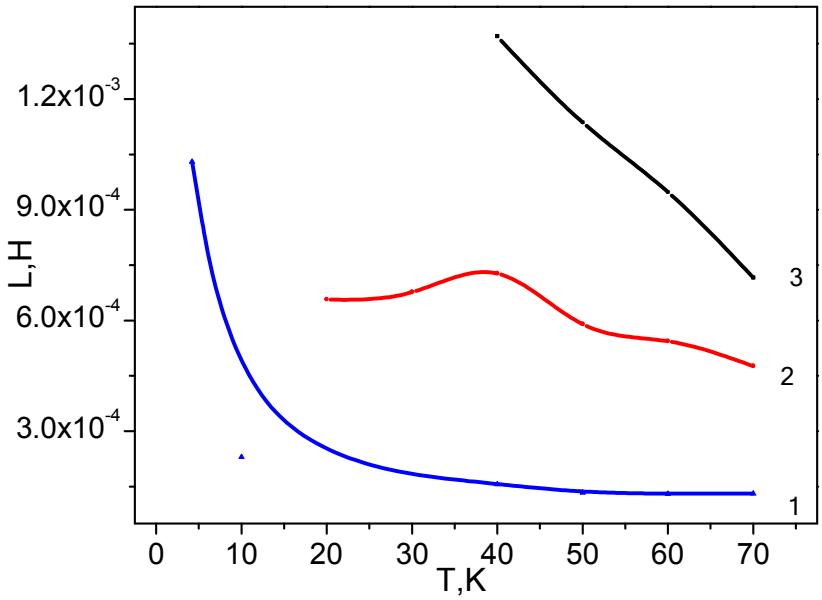


Рис. 3.32. Залежність еквівалентної індуктивності від температури для не деформованих зразків НК Si із питомим опором 1 – ρ_{300K}=0,009 Ом×см, 2 – ρ_{300K}=0,0142 Ом×см, 3 – ρ_{300K}=0,0168 Ом×см

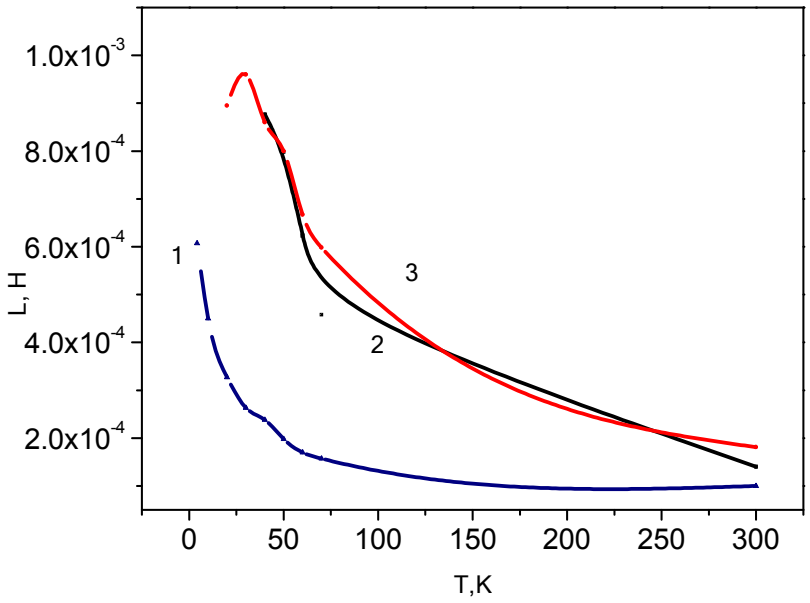


Рис. 3.33. Залежність еквівалентної індуктивності від температури для деформованих зразків НК Si із питомим опором 1 – 0,009 Ом×см, 2 – 0,0142 Ом×см, 3 – 0,0168 Ом×см

Моделювання результатів вимірювання на змінному струмі при прикладеній зовнішній одновісній деформації стиску до зразків із

концентрацією від ρ_{300K}=0,009–0,02 Ом×см зображені на рис. 3.34. Отримані значення еквівалентної індуктивності при дії деформації в досліджуваних зразках зросли, що може бути зумовлене тим, що при деформації стиску відбувається так зване деформаційне виморожування носіїв заряду. У цьому випадку відбувається "відрив" домішкової зони від дна валентної зони, як наслідок зміщення енергетичних рівнів.

При дії деформації зміщення енергетичних рівнів приводить до того, що відбувається зменшення кількості носіїв заряду, які приймають участь в перенесенні струму. У цьому разі найімовірнішим є сповільнення носіїв заряду за рахунок взаємодії із поверхневими станами, як наслідок – відбувається збільшення значення еквівалентної індуктивності.

Розраховані значення еквівалентної ємності для досліджуваних зразків зображено на рис. 3.34. Як видно з рисунку, для недеформованих зразків із збільшенням температури зростає ємність, оскільки зростає теплова кінетична енергія носії заряду в домішковій області здатні переміщатися на більші відстані.

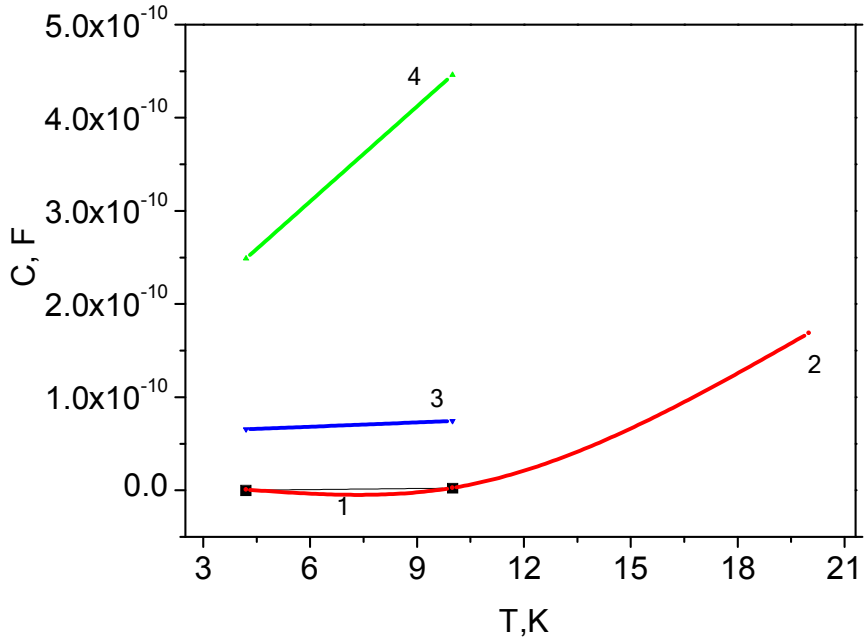


Рис. 3.34. Залежність еквівалентної ємності НК Si від температури 1 – деформація 0,0168 Ом×см; 2 – без деформації 0,0168 Ом×см; 3 – деформація 0,0142 Ом×см; 4 – без деформації 0,0142 Ом×см

При дії одновісної деформації стиску за низьких температур відбувається ущільнення енергетичних рівнів, як наслідок носії заряду мають меншу кількість варіантів для стрибків і зменшується сумарна еквівалентна ємність зразків.

3.6. Аналіз параметрів стрибкової провідності НК Si *p*–типу провідності

Як відомо, одним із можливих механізмів перенесення заряду в сильно легованих і компенсованих напівпровідниках є термічно активовані перескоки (стрибки). Стрибки носіїв заряду по локалізованих центрах є відповідальні також за провідність на змінному струмі.

Зазвичай стрибкову провідність як на постійному, так і на змінному струмі спостерігають за низьких температур, коли вона домінує над провідністю зумовленою термозбудженими носіями заряду у зоні. Провідність зонного типу аж до частот 10^{10}–10^{11} Гц є частотно незалежною. Доволі часто у діапазоні $\omega<10^{10}$ Гц спостерігається залежність дійсної частини комплексної провідності:

$$\sigma(\omega) = \mathrm{Re}\,\sigma(\omega) \approx \omega^{n}, \qquad (3.8)$$

де показник n переважно набуває значень у межах $0{,}64 \le n \le 1{,}0$ і слабо залежить від температури [159]. Таку частотну залежність провідності приписують стрибкам носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Стрибковий механізм провідності носіями поблизу рівня Фермі в роботах Девіса і Мотта [159] описується наступною частотною залежністю:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3}\pi\, e^{2}\, kT\,[N(E_F)]^{2}\,\alpha^{-5}\,\omega\,[\ln(\frac{\nu_{фон}}{\omega})]^{4}, \qquad (3.9)$$

де e – заряд електрона, $N(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, α – постійна спаду хвильової функції локалізованого носія, $\nu_ф$ – фононна частота.

Використовуючи таку частотну залежність провідності напівпровідника та отримані експериментальні результати для зразків НК Si *p*–типу (рис. 3.35–3.37) було оцінено середню довжину стрибка та концентрацію акцепторної домішки у кристалах [160–163].

Підставляючи типові значення фононної частоти $\nu_\phi = 10^{12}\ Гц$ у співвідношення (3.8), показано, що в діапазоні частот до 1 МГц провідність добре апроксимується залежністю з показником n=0,8. Використовуючи отримані експериментальні дані, було проведено розрахунок густини станів у зразках. Значення α, яка є постійною спаду хвильової функції локалізованого носія і вимірюється в обернених ангстремах, для кремнію становить α^{-1}=17 Å. Підставивши вище наведені дані і провівши розрахунки визначили, що для кристалів з питомим опором ρ_{300K}=0,011 Ом×см та ρ_{300K}= 0,009 Ом×см за температури 4,2 K $N(E_F)=3{,}2\cdot10^{20}$ см$^{-3}$·еВ$^{-1}$ та $N(E_F)=8{,}4\cdot10^{20}$ см$^{-3}$·еВ$^{-1}$, відповідно.

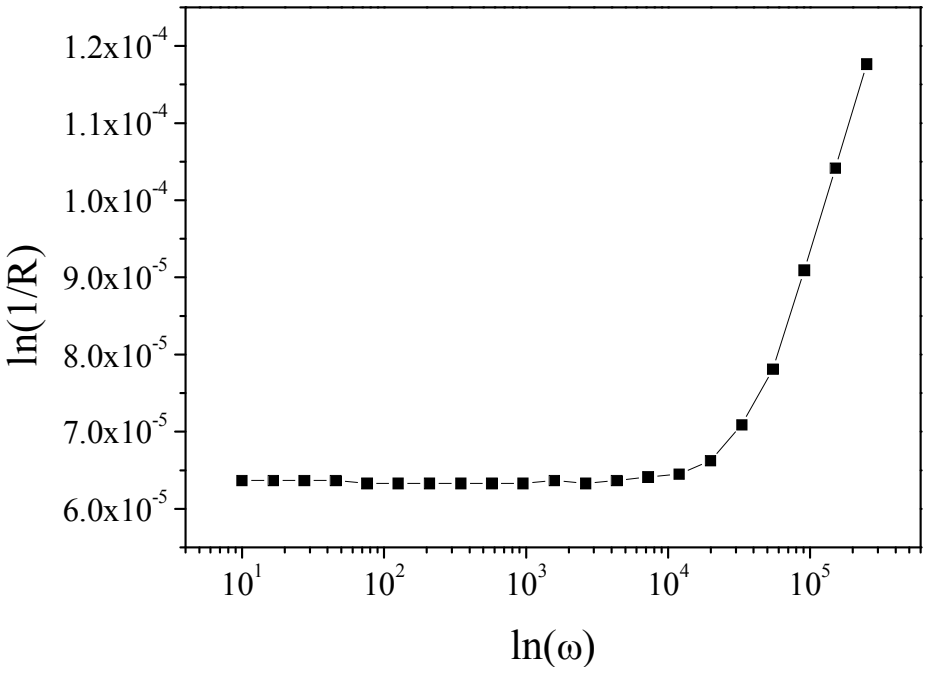


Рис. 3.35. Частотні залежності провідності НК Si ρ_{300K}=0,011 Ом×см за температури T=4,2 K

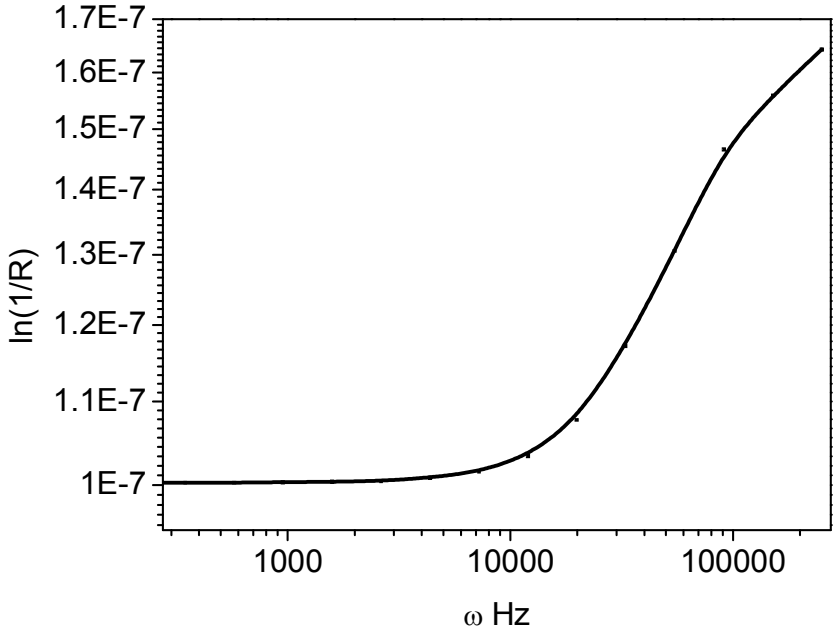


Рис. 3.36. Частотні залежності провідності НК Si ρ_{300K}=0,0168 Ом×см за температури T=4,2 K

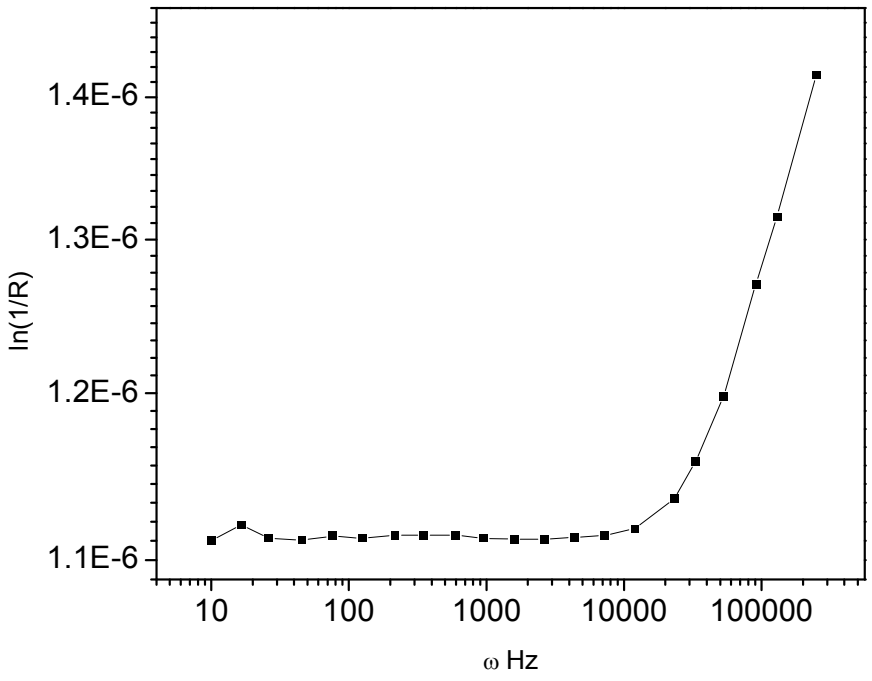


Рис. 3.37. Частотні залежності провідності НК Si ρ_{300K}=0,02 Ом×см за T=4,2 K

Згідно теорії стрибкової провідності на змінному струмі середній час стрибка τ носія із поглинанням або випусканням фонона визначається виразом:

$$\tau^{-1} = \nu_{ф} \exp(-2\alpha R), \qquad (3.9)$$

де R – довжина стрибка. Значення τ^{-1} визначаємо із залежності $\ln(1/R) = f(\ln(\omega))$ як середню частоту при якій виконується закон $\omega^{0,8}$. Після підстановки даних отримане значення середньої довжини стрибка у досліджуваних кристалах R=49 Å (табл. 3.3) та R=45 Å, відповідно.

Знаючи величину R із співвідношення:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 N_t = 1, \qquad (3.10)$$

можна оцінити концентрацію акцепторних рівнів N_t, яка для даних зразків дорівнює $3{,}6\times10^{18}$ см$^{-3}$ та $5{,}2\times10^{18}$ см$^{-3}$. Отримане значенням концентрації акцепторної домішки $3{,}6\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ відповідає діелектричному боку переходу метал-діелектрик, тоді як значення $5{,}2\times10^{18}$ см$^{-3}$ (табл. 3.3) знаходиться на переході. Спостерігається добра кореляція даних, отриманих з результатів вимірювання провідності на змінному та постійному струмі. Так, на основі залежності $\ln(1/R)=f(1/T)$, побудованої за експериментальними даними рис. 3.5, була визначена енергія активації стрибкової провідності носіїв заряду у кристалах в інтервалі низьких температур 4,2–20 K, яка становить ε_3=3,6 меВ. На основі даних імпедансної спектроскопії також можна оцінити глибину пасткових центрів поблизу рівня Фермі згідно співвідношення:

$$\Delta E N(E_F) = N_t \qquad (3.10)$$

Отримане значення енергії активації $\varepsilon\approx$ 4,1 мкеВ (табл. 3.3) є порівняльне із величиною ε_3, отриманою з температурних залежностей провідності. Таким чином, низькотемпературна провідність кристалу (рис. 3.5) зумовлена стрибками по домішковій зоні кристалу з енергією активації ε_3. Аналогічні розрахунки були проведені також і для інших концентрацій наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Розраховані параметри досліджуваних кристалів

$\rho_{300К}$, Ом×см	N, см$^{-3}$	ε, меВ	R, Å
0,011	$5\cdot10^{18}$	2	52
0,0168	$7{,}2\cdot10^{17}$	2,8	61
0,02	$8\cdot10^{17}$	3	68

Проведені розрахунки на основі частотних вимірювань дозволили оцінити енергію активації і радіуси стрибків в залежності від концентрації легуючої домішки, а також густину станів на рівні фермі. Дані величини дозволили оцінити динаміку низькотемпературної провідності в НК Si в залежності від концентрації легуючої домішки і зробити порівняння із вимірюванням на постійному струмі у наступному розділі.

****

На основі досліджень температурних залежностей імпедансу НК Si та SiGe визначені енергії активації стрибкової провідності в області низьких температур. Встановлено, що значення енергії активації бору ε_1 в досліджуваних НК Si становлять 12 меВ, 12,6 меВ у кристалах з питомим опором 0,0168 Ом×см, 0,02 Ом×см, відповідно, що є суттєво нижчим від енергії активації бору в масивному кремнії 44 меВ. Це пояснюється тим, що за значного ступеня легування НК бором утворюється домішкова зона, внаслідок чого відбувається зниження енергії активації. Відмінності в терморезистивних характеристиках, які спостерігалися в низькотемпературній області для НК Si (ρ=0,009 Ом×см) з різними діаметрами 5–10 мкм та 20–40 мкм, ймовірно, пояснюються тим, що домішки входять у більшій мірі у кристали великого діаметра за рахунок більшої швидкості їх нерівноважного росту.

Встановлено, що характер уявної складової імпедансу НК кремнію та кремнію-германію суттєво залежить від ступеня наближення зразків до ПМД.

Зокрема, в інтервалі низьких температур 4,2–20 К у зразках з напівпровідниковим характером електропровідності виявлений ємнісний, а у зразках з металевим характером електропровідності – індуктивний характер імпедансу. Виявлений індуктивний характер діаграми Найквіста в НК Si ймовірно пояснюється проявом поверхневої провідності при проходженні змінного струму через ниткоподібний кристал, в результаті чого відбувається відставання струму відносно напруги.

На основі аналізу частотних спектрів НК визначено концентрації акцепторних домішок у кристалах різного діаметра: N_B =5,0×10^{18} см$^{-3}$ та 5,2×10^{18} см$^{-3}$ для зразків з діаметрами 5–10 мкм та 20–40 мкм, відповідно. Також на основі частотних залежностей імпедансу визначено радіуси стрибків носіїв заряду в околі ПМД і значення енергії активації, які є порівняльними із значеннями, отриманими на основі досліджень електропровідності на постійному струмі.

Встановлено, що прикладання деформації, яка досягається за рахунок різних КТР напівпровідника та матеріалу підкладки, приводить до збільшення опору НК Si та SiGe у низькотемпературній області, що є проявом “некласичного” механізму п’єзоопору, який зумовлений транспортом носіїв заряду по локалізованих або частково локалізованих домішкових станах. При вищих температурах деформація стиску сприяє зменшенню опору, що є проявом сміттівського характеру п’єзоопору. Дія одновісної деформації стиску на частотні характеристики при низьких температурах приводить до розширення температурної області, в якій спостерігається імпеданс ємнісного характеру в зразках з концентрацією легуючої домішки з діелектричного боку ПМД. Встановлено, що значення еквівалентної ємності при дії деформації зменшується, в той час як величина еквівалентної індуктивності – зростає, що пояснюється переходом від “некласичного” до сміттівського механізму дії одновісної деформації на енергетичні рівні верхньої валентної зони у зразках.

Розділ 4
ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНЕТООПОРУ ТА МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

У розділі наведено результати досліджень температурної і польової залежності магнетоопору і магнітної сприйнятливості НК Si легованих до концентрацій, що відповідає як діелектричному так і металевому боку переходу метал-діелектрик. Зокрема було виявлено особливості у залежностях магнетоопору та магнітної сприйнятливості для зразків із питомим опором 0,011 Ом×см, що відповідає переходу метал-діелектрик. На основі польових залежностей магнетоопору розраховано характеристики електронної підсистеми та параметри стрибкової провідності, що покладено в основу прогнозування характеристик матеріалу для створення сенсорів деформації та з'ясування природи дефектів і їх впливу на фізичні властивості кристалів.

4.1. Магнетоопір НК Si *p*–типу провідності в околі переходу метал–діелектрик

Для встановлення механізмів низькотемпературної провідності та розрахунку її параметрів за дії магнітного поля для ниткоподібних кристалів кремнію р-типу провідності з концентрацією домішки бору, що відповідає як металевому, так і діелектричному боку ПМД, досліджувались температурні залежності магнетоопору в інтервалі температури від 4,2 до 30 К в магнітних полях (0–14) Тл. Нижче аналізується поведінка магнетоопору на прикладі кристалів з питомим опором, що відповідає діелектричному боку ПМД ($\rho_{300К}$=0,014 Ом×см, $\rho_{300К}$=0,0168 Ом×см та $\rho_{300К}$=0,020 Ом×см) кристалів у безпосередній близькості до ПМД з металевого боку ($\rho_{300К}$=0,009 Ом×см та $\rho_{300К}$=0,011 Ом×см).

На рис. 4.1 і рис. 4.2 наведено польові залежності магнетоопору сильнолегованого НК Si з питомим опором 0,009 Ом×см і 0,011 Ом×см за фіксованих температур відповідно. З рисунку видно, що навіть за низьких температур значення магнетоопору є незначним; за T=4,2 К його значення в максимальному магнітному полі B=14 Тл становить 5%. Як видно, з підвищенням температури до 30 К максимальне значення магнетоопору НК суттєво зменшується і становить лише декілька відсотків. Така залежність магнетоопору НК Si з металевим характером провідності зумовлена слабкою локалізацією носіїв заряду в кристалах, що матиме принципове значення при застосуванні їх як елементів твердотільних пристроїв, працездатних в складних умовах експлуатації, зокрема в сильних магнітних полях.

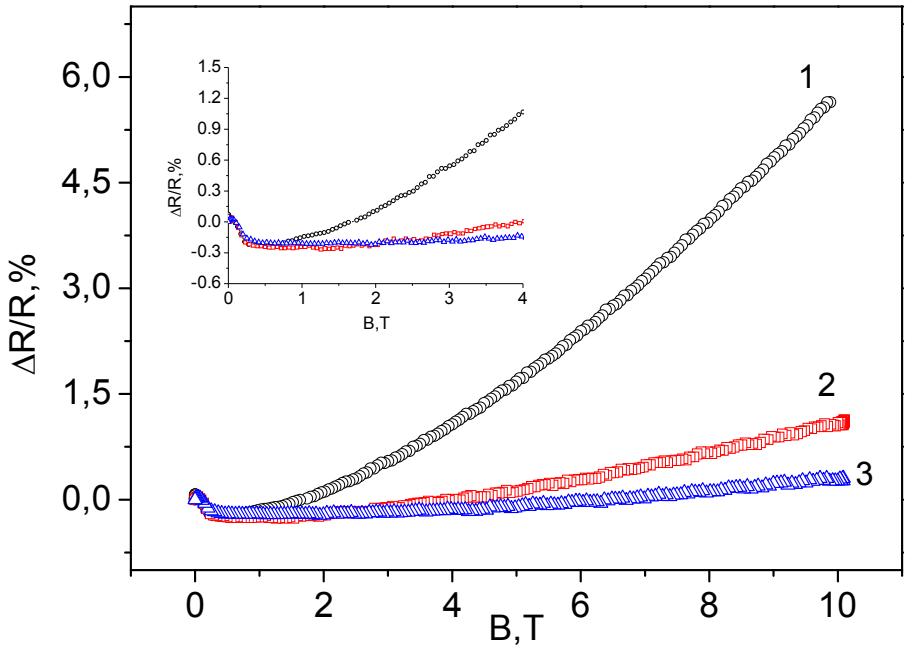


Рис. 4.1. Магнетоопір НК Si з ρ_{300K}=0,009 Ом×см за фіксованих температур: 1 – 4,2 К; 2 – 15,8 К; 3 – 29 К (на вставці наведена ділянка від'ємного магнетоопору)

У слабких магнітних полях за низьких температур для цих кристалів нами вперше виявлено від'ємний магнетоопір, причому діапазон магнітних

полів, у якому спостерігається ефект ВМО зростає із підвищенням температури (рис. 4.1). Наявність ВМО може свідчити про те, що у даній групі зразків присутні локалізовані носії заряду за низьких температур. У наближенніі нульового магнітного поля закон Мотта набуває вигляду ($H_0 \sim T^{3/8}$) у відповідності до методики запропонованої у роботі [164], де H_0 – значення магнітного поля, за якого відбувається перехід від від'ємного до позитивного магнетоопору при даній температурі. На основі даних рис.4.2 була побудована залежність $H_0 \sim T^{3/8}$ (рис. 4.3), яка описується прямою лінією, що є доказом справедливості закону Мотта та підтвердженням наявності стрибкової провідності у цих кристалах за низьких температур [154].

Зміна магнетоопору НК Si з питомим опором 0,011 Ом×см (рис.4.2) в поперечному магнітному полі з індукцією B=14 Тл досягає 23%. Як видно в сильних магнітних полях характер залежності поперечного магнетоопору НК Si з питомим опором 0,011 Ом×см від індукції магнітного поля у порівнянні із НК Si з питомим опором 0,009 Ом×см суттєво не змінюється. Аналогічно і у таких зразках у слабких магнітних полях спостерігався ВМО.

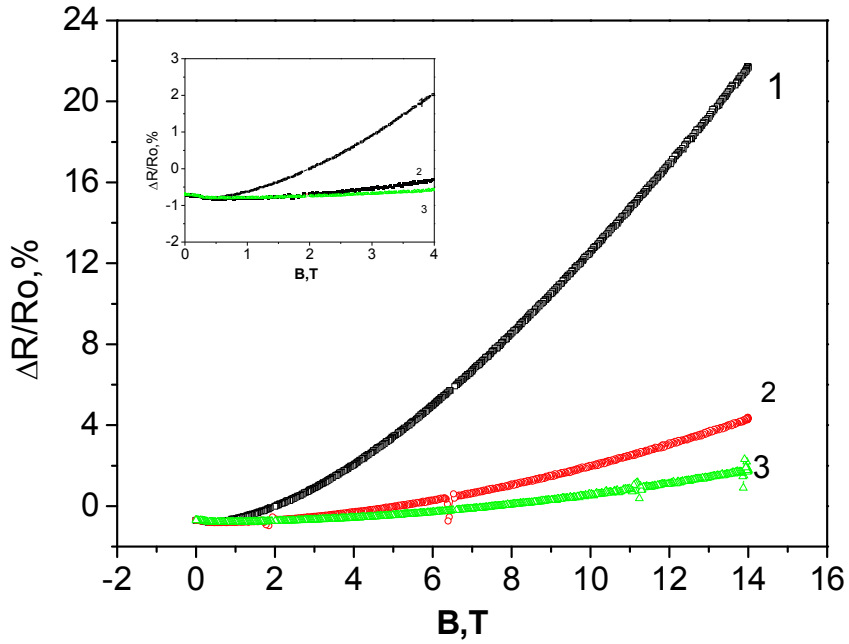


Рис. 4.2. Магнетоопір НК Si з ρ_{300K}=0,011 Ом×см за фіксованих температур: 1 – 4,2 К; 2 – 13 К; 3 – 29 К (на вставці наведена ділянка від'ємного магнетоопору)

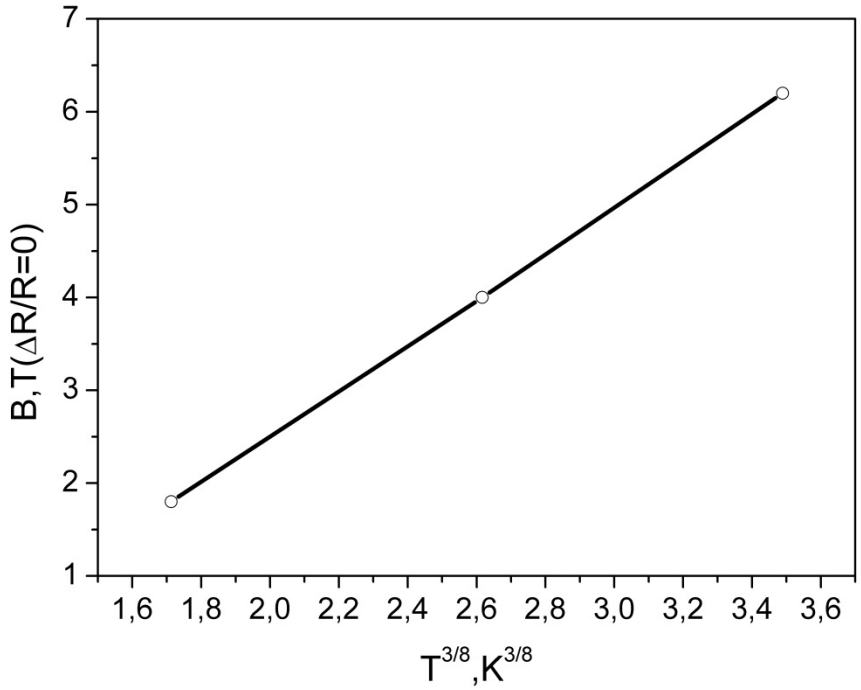


Рис. 4.3. Залежність магнітного поля від температури при ΔR/R=0 для НК Si з ρ_{300K}=0,011 Ом×см

Для НК Si з питомим опором 0,0168 Ом×см характерна ще більша за значенням зміна опору в поперечному магнітному полі (150 % при *B*=14 Тл) у порівнянні з НК Si ρ_{300K}=0,011 Ом×см та Si ρ_{300K}=0,009 Ом×см. Проте з під підвищенням температури значення магнетоопору таких НК Si (рис. 4.4) суттєво зменшується стосовно гелієвих температур на відміну від НК Si з металевого боку ПМД.

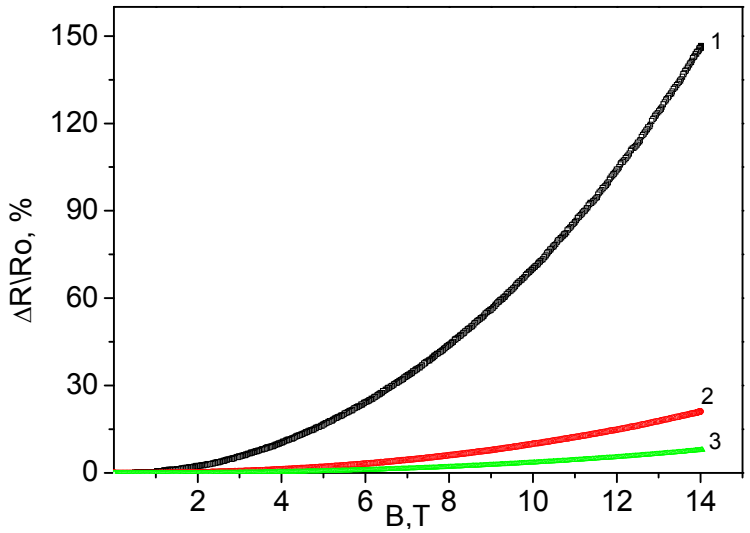


Рис. 4.4. Магнетоопір НК Si з ρ_{300K}=0,0168 Ом×см за фіксованих температур 1 – 4,2 K; 2 – 13 K; 3 – 29 K

Подальше зростання питомого опору у НК Si з ρ_{300K}=0,02 Ом×см сприяє зростанню магнетоопору до 170% рис. 4.5 лише за температури 4,2 K, однак при підвищенні температури суттєвого зростання магнетоопору не спостерігається.

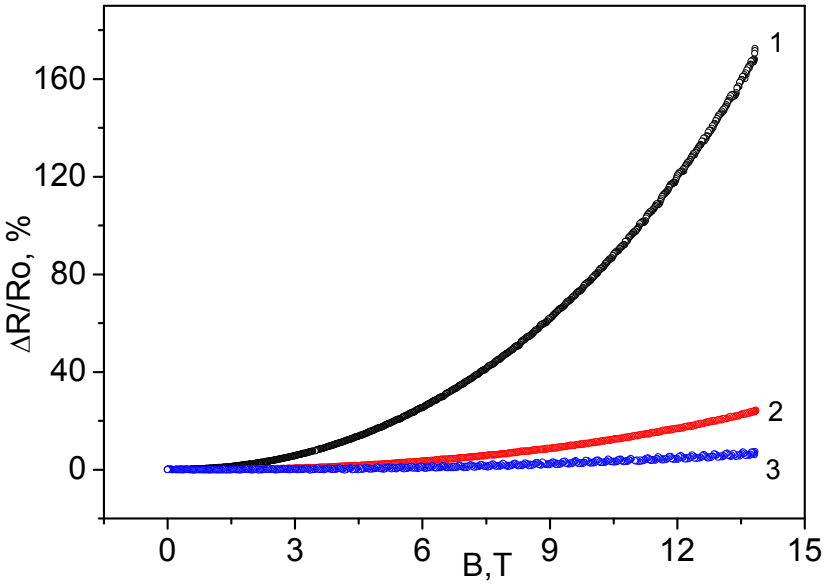


Рис. 4.5 Магнетоопір НК Si ρ_{300K}=0,02 Ом×см за фіксованих температур: 1 – 4,2 K; 2 – 12 K; 3 – 29 K

Подібне зменшення значення магнетоопору, яке спостерігалось у проведених нами вимірюваннях із підвищенням температури для сильно-легованих зразків із концентрацією домішки бору, що відповідає обом бокам ПМД, також спостерігалось авторами роботи [165]. Таке зменшення магнетоопору, яке спостерігалось в зразках при підвищенні температури, на наш погляд пов'язано зі зміною механізму провідності в легованих напівпровідниках поблизу ПМД. Можна використати відоме емпіричне співвідношення, яке описує зміну магнетоопору при підвищенні температури [166, 167]:

$$(\Delta R/R)_T^{\max} = (\Delta R/R)_o^{\max}(T_o/T)^{\alpha}, \qquad (4.1)$$

де $(\Delta R/R)_o^{\max}$ – максимальне значення магнетоопору за нижчої температури T_o, α – параметр, який визначається механізмом провідності носіїв заряду, у

зразках з концернрацією, яка відповідає металевому боку ПМД значення α приблизно дорівнює 1. У зразках з діелектричного боку переходу $\alpha \approx 2$.

У зразках з діелектричного боку ПМД носії заряду знаходяться в проміжному стані, тобто частково локалізовані [168, 169]. Стрибкова провідність по локалізованих станах домішки в магнітному полі суттєво обмежується, що приводить до вищих значень магнетоопору. Підвищення температури приводить до делокалізації носіїв заряду, в результаті чого носії заряду стають вільними і магнетоопір суттєво зменшується. Подальше підвищення температури T>40 K фактично усуває різницю у поведінці магнетоопору зразків з металевого та діелектричного боку ПМД, що пояснюється тим, що за цих температур усі носії стають вільними і однаково ведуть себе у магнітному полі.

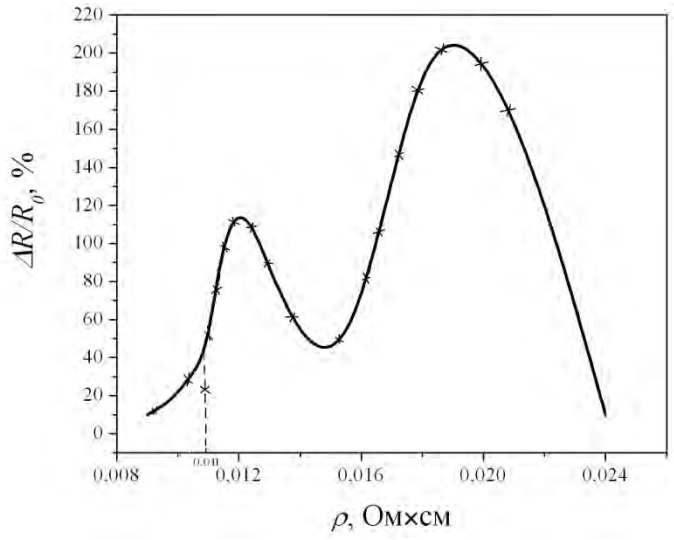


Рис. 4.6. Магнетоопір НК Si (B=14 Тл) в залежності від питомого опору за температури 4,2 K

Узагальнені результати залежності магнетоопору від ступеня легування кристалів за 4,2 K наведено на рис. 4.6. Як видно з рисунка, магнетоопір НК Si має немонотонний характер в залежності від ступеня легування, що пов'язано з особливостями стрибкової провідності у домішковій зоні кристала за гелієвих температур. Максимуми магнетоопору на графіку (рис. 4.6), що відповідає зразкам з питомим опором 0,011 Ом×см і 0,0168 Ом×см,

відповідно, пов’язаний зі стрибковою провідністю по локалізованих станах верхньої та нижньої зон Хаббарда. Мінімуми магнетоопору характерні для зразків в яких реалізується стрибкова провідності за низьких температур по делокалізованих станах верхньої зони Хаббарда. Проте для зразків з питомим опором 0,011 Ом×см в області ПМД спостерігалось відхилення від раніше встановленої залежності магнетоопору від питомого опору.

Отже, у результаті проведених досліджень проаналізовано поведінку магнетоопору НК Si в околі ПМД. Зокрема, спостережуваний характер зменшення магнетоопору із підвищенням температури може бути пов’язаний із домішкою провідністю по локалізованих станах, а також вперше виявлено від’ємне значення магнетоопору. Окрім цього, таке значення магнетоопору відрізняється від передбачуваного в роботі [149], яке б мало спостерігатися (рис. 4.6), що вимагає більш детальнішого аналізу.

4.2. Особливості від’ємного магнетоопору в ниткоподібних кристалах кремнію

Як зазначалося вище нами було виявлено від’ємний магнетоопір в НК Si з концентрацією домішки, близькою до критичної для ПМД. Окрім того, на температурних залежностях провідності в інтервалі низьких температур спостерігаються деякі особливості для цих кристалів (див. рис. 3.5): максимум за температури 10–15 K та немонотонний характер зміни опору в інтервалі температур від 60 K до 200 K. Згідно з класичним уявленням електричний опір, який спостерігається в НК Si з концентрацією домішки, яка відповідає металевому боку ПМД, за низьких температур повинен із підвищенням температури зростати, оскільки електрони все більше і більше розсіюються тепловими коливаннями кристалічної гратки. Однак, як бачимо з рис. 3.5 в області температур 10–15 K наявний максимум, якому передує мінімум на температурному ході опору, чого б не мало спостерігатися за таких умов. Нижче проаналізуємо можливі причини виникнення

немонотонного характеру зміни опору та особливості ВМО за низьких температур у цих кристалах.

Проведений нами аналіз літературних даних показав, що аналогічний ефект появи ВМО спостерігався авторами [170] для масивних кристалів Si p-типу провідності з діелектричного боку ПМД, однак аномалій у температурному ході опору не відзначалось. Зауважимо, що в НК від'ємний магнетоопір спостерігався лише в повздовжньому магнітному полі [129], тоді як ми виявили його в поперечному полі. В наших дослідженнях (рис. 4.7, рис. 4.8) чітко помітна розмірна залежність змін у магнетоопорі. Отримані результати суттєво відрізняються для НК малого діаметра рис. 4.7 (група I з d=5–10 мкм) та дещо більшого (рис. 4.8) (група II з d=20–40 мкм).

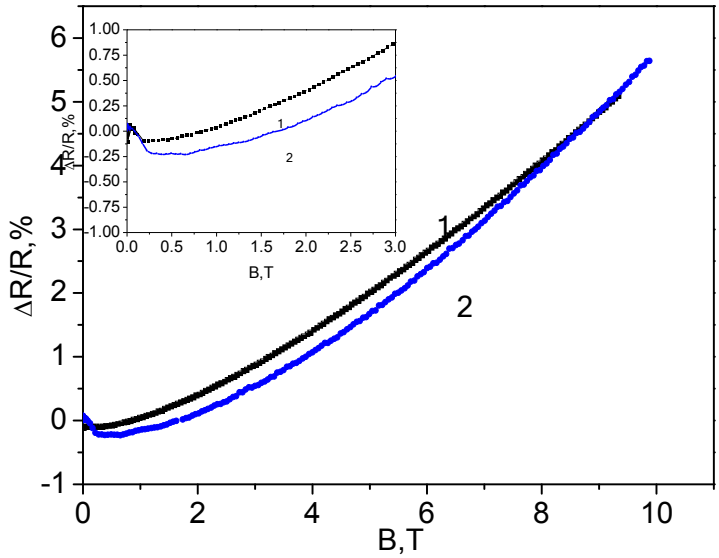


Рис. 4.7. Магнетоопір ниткоподібних кристалів Si ρ_{300K}= 0,009 Ом×см: 1 – група I (d=5–10 мкм), 2 – група II (d=20–40 мкм); за фіксованої температури T=4,2 K (на вставці наведена від'ємна ділянка)

У табл. 4.1 наведено порівняння абсолютних значень ВМО, температурної та польової області його спостереження у кристалах різної розмірності. З таблиці видно, що у кристалах більшого діаметра (група II) ВМО виражений більше, тоді як у кристалах меншого діаметра (група I) ВМО практично малопомітний.

Особливості, які спостерігаються на температурних та польових залежностях опору і магнетоопору, на наш погляд, можливо пояснити проявом ефекту Кондо в НК Si *p*–типу провідності за низьких температур [171–173].

Таблиця 4.1

Порівняння параметрів ВМО у ниткоподібних кристалах Si різного діаметра

Група кристалів	*d*, мкм	Абсолютна величина ВМО	ВМО, інтервал магнітних полів	Температура
1	20–40	-0,25	0–1,5 Тл 0–4 Тл 0–6,5 Тл	4,2 K 13 K 28 K
2	5–10	-0,1	0–0,3 Тл 0–1 Тл 0–2 Тл	4,2 K 13 K 28 K

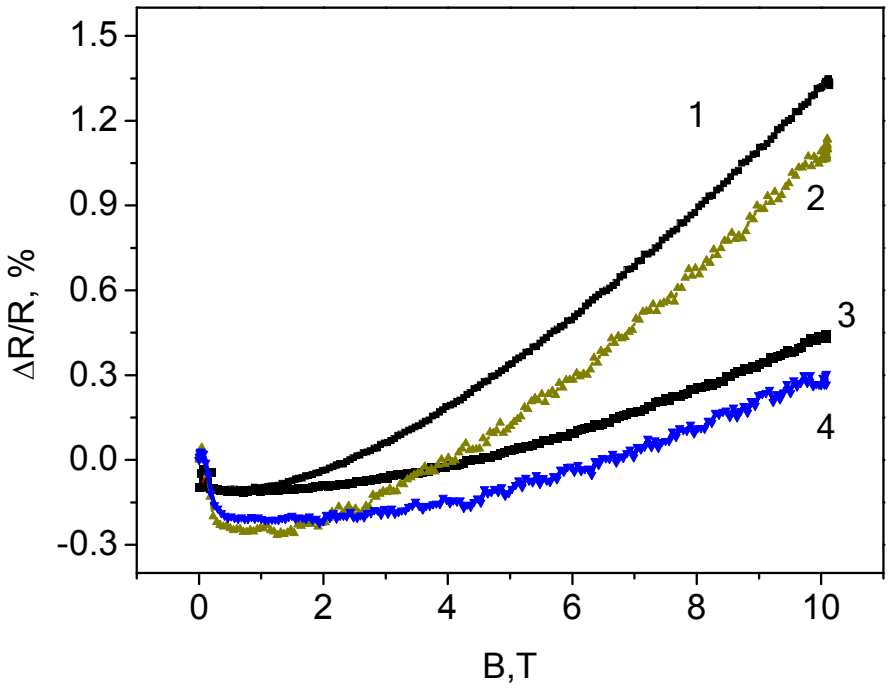


Рис. 4.8 Магнетоопір ниткоподібних кристалів Si ρ_{300K}=0,009 Ом×см: 1 – група I (d=5–10 мкм), 2 група II (d=20–40 мкм); за температури T=13 K, 3 – група I (d=5–10 мкм), 4 – група II (d=20–40 мкм) за температури T=29 K

З усіх матеріалів, в яких спостерігався ефект Кондо [171–174], найближчим по своїй структурі і властивостях є германій. Тому можна припустити, що і чинники, які приводять до виникнення аномалій на температурній залежності опору та магнетоопору (рис. 3.2 та рис. 4.7–4.8 вставка) будуть подібними.

НК Si з питомим опором ρ_{300K}=0,009–0,011 Ом×см, в яких спостерігається ефект Кондо, знаходяться поблизу ПМД. За прикладання магнітного поля в кристалах збільшується густина станів на рівні Фермі і питомий опір такого матеріалу описується наступною формулою [174]:

$$\rho_{об} \approx \rho_o \left[1 - \frac{4J}{N} \zeta(E_F) \ln \frac{E_F}{kT} \right], \qquad (4.2)$$

де $\rho_{об}$ – значення питомого опору за рахунок обмінної взаємодії, ρ_o – значення питомого опору розрахованому в борнівському наближенні, $\zeta(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, E_F – енергія Фермі, N – концентрація домішки, J – обмінний інтеграл, k – константа Больцмана, T – температура. Згідно моделі, запропонованої в [174], знак аномального магнетоопору залежиться від знаку інтегралу обмінної взаємодії J: із зміною знаку J відбувається перехід від додатного значення магнетоопору до від'ємного.

Зміна знаку обмінного інтегралу може відбуватися, оскільки згідно теорії ефекту Кондо обмінний інтеграл містить в собі суму двох конкуруючих величин [174]:

$$J = J_o - J_m, \qquad (4.3)$$

де J_o – результат прямої обмінної взаємодії (причому ця величина завжди додатна), а J_m – результат перемішування хвильових функцій вільних носіїв заряду і локалізованих магнітних моментів, які дають від'ємний вклад. В залежності від балансу таких величин, сумарне значення обмінного інтегралу буде або додатнім або від'ємним. Оскільки Кондо ефект спостерігається в результаті обмінного процесу між локалізованими на домішкових атомах дірками і вільними носіями заряду, то лише при певних концентраціях

домішки, коли стає можливим процес формування достатньої кількості елементарних процесів взаємодії вільних носіїв із локалізованими, можна спостерігати даний ефект. В результаті взаємодії носіїв заряду якісно змінюється енергетична залежність густини станів у системі, що і відображається на температурних залежностях у вигляді мінімуму питомого опору (рис. 3.5, рис. 3.6). Результати нашого дослідження показали, що максимальний ефект спостерігається для НК з ρ_{300K}=0,011 Ом×см (на рис. 3.6 помітний глибокий мінімум опору за температури близької до 25 K). Підвищення концентрації легуючої домішки збільшує імовірність перекриття хвильових функцій, що в результаті збільшує величину прямої обмінної взаємодії, що може привести до зміни знаку J. Так, у НК з ρ_{300K}=0,009 Ом×см ми спостерігаємо динаміку затухання ефекту Кондо за рахунок незначної зміни концентрації легуючої домішки у кристалах різного діаметра. Для НК малого діаметра (група I d=5–10 мкм) з нижчою концентрацією домішки спостерігається різке падіння питомого опору, зумовлене впливом ефекту Кондо, при зниженні температури від 50 K до 4,2 K. Натомість в НК більшого діаметра (група II d=25–40 мкм) з більшою концентрацією легуючої домішки спостерігається ледь помітний мінімум питомого пору за температури 15–20 K.

Отже від'ємний магнетоопір (рис. 4.7 та рис. 4.8) виникає за рахунок того, що магнітне поле дозволяє впорядкувати спіни носіїв і таким чином уникнути розсіювання на локалізованих спінах домішок. Як показали дослідження, для кристалів з ρ_{300K}=0,011 Ом×см виявлені аномалії максимальної величини магнетоопору (див. рис. 4.6) порівняно з попередніми дослідженнями: магнетоопір виявився суттєво нижчим (приблизно на 20 %). Ймовірно, суттєве зменшення магнетоопору пов'язане з проявом ефекту Кондо у цих кристалах. Своєю чергою, дія ефекту Кондо в НК (ρ_{300K}=0,009 Ом×см) приводить до появи від'ємного магнетоопору у слабких магнітних полях за низьких температур.

4.3. Магнітна сприйнятливість та намагніченість НК Si за низьких температур

Як вказувалось вище, низькотемпературна провідність НК Si з концентрацією домішки поблизу ПМД може суттєво залежати від орієнтації та взаємодії спінів носіїв заряду. Для вивчення процесу взаємодії спінів носіїв заряду у цих кристалах доцільно використовувати прямі методи, зокрема дослідження намагніченості та магнітної сприйнятливості (МС).

Результати дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si з концентрацією домішки поблизу ПМД, зокрема польові залежності МС $\chi(H)$ за температури 4,2 К представлено на рис. 4.9. Як видно з рисунка, МС ниткоподібних кристалів Si у слабких полях є парамагнітною, при збільшенні поля переходить у діамагнітний стан і виходить на насичення в полях вище 4 кЕ. Залежність МС від температури при фіксованих полях 1; 1,5 та 2 кЕ зображено рис. 4.10. Як видно з рисунка, при підвищенні температури МС також переходить із парамагнітного стану в діамагнітний.

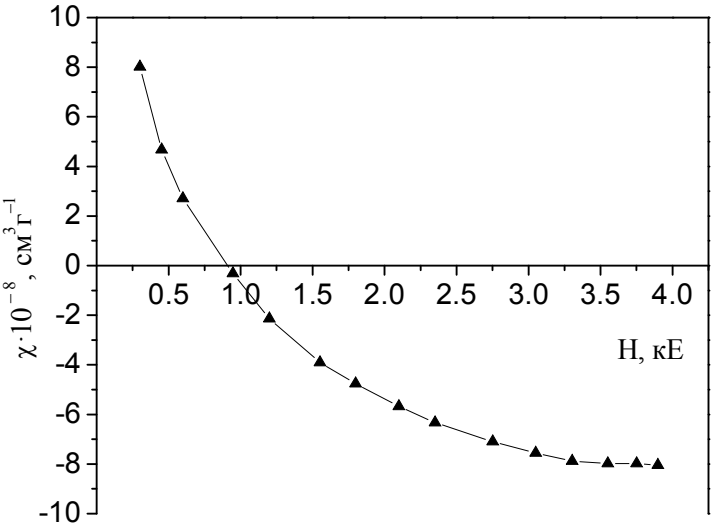


Рис. 4.9. Польові залежності магнітної сприйнятливості для НК Si за температури T=4,2 K

Необхідно зазначити, що МС НК істотно відрізняється від об'ємних кристалів кремнію (їх МС не залежить від магнітного поля і дорівнює $11{,}6\cdot10^{-6}$ emu/g за кімнатної температури [49]. Різниця полягає у тому, що

значення магнітної сприйнятливості НК, яка досягає насичення в полях вище 8 кЕ, дорівнює χ=-8·10^{-6} emu/г і є меншою від об'ємних кристалів Si; а також те, що в НК спостерігається сильна польова залежність $\chi(H)$, що може свідчити про присутність в них магнітно-дипольної взаємодії між центрами [175–178].

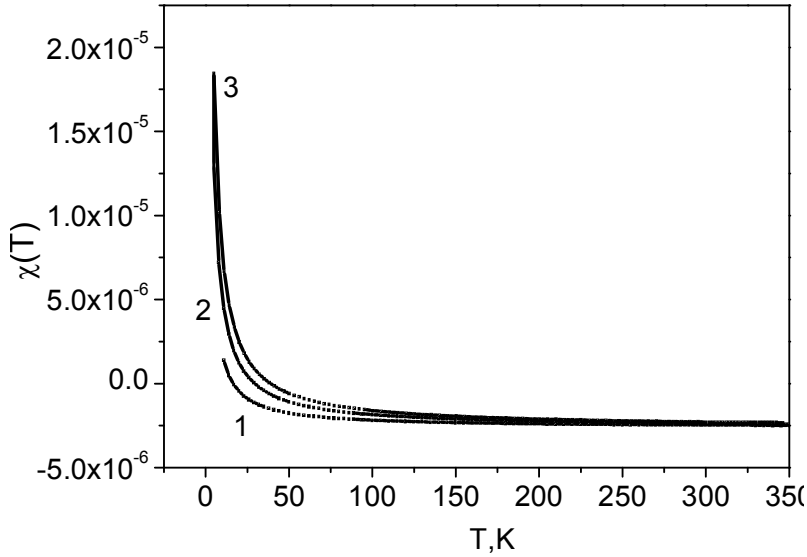


Рис. 4.10. Температурні залежності магнітної сприйнятливості для НК Si при фіксованих полях 1 кЕ; 1,5 кЕ; 2 кЕ

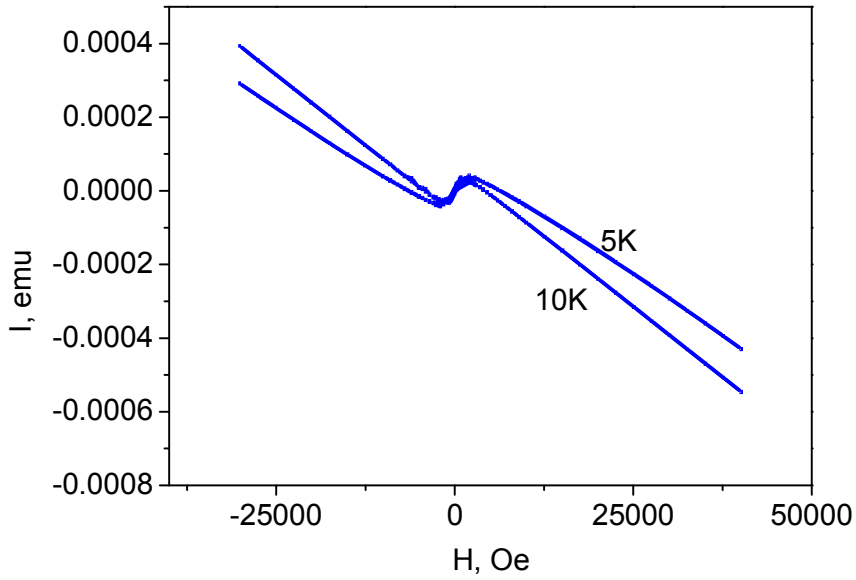


Рис. 4.11. Намагніченість ниткоподібних кристалів Si за фіксованих температур: 1 – 4,2 K; 2 – 10 K

Результати дослідження польових залежностей намагніченості НК Si з концентрацією домішки поблизу ПМД для температур 4,2 та 10 K, наведені на рис. 4.11, свідчать про зростання магнітно-дипольної взаємодії між центрами у кристалах при зниженні температури. Це, зокрема, підтверджується тим, що на польових залежностях намагніченості спостерігається гістерезис при 4,2 K з коерцитивною силою ~ 1 кЕ (рис. 4.12); при підвищенні температури до 10 K гістерезис не спостерігався.

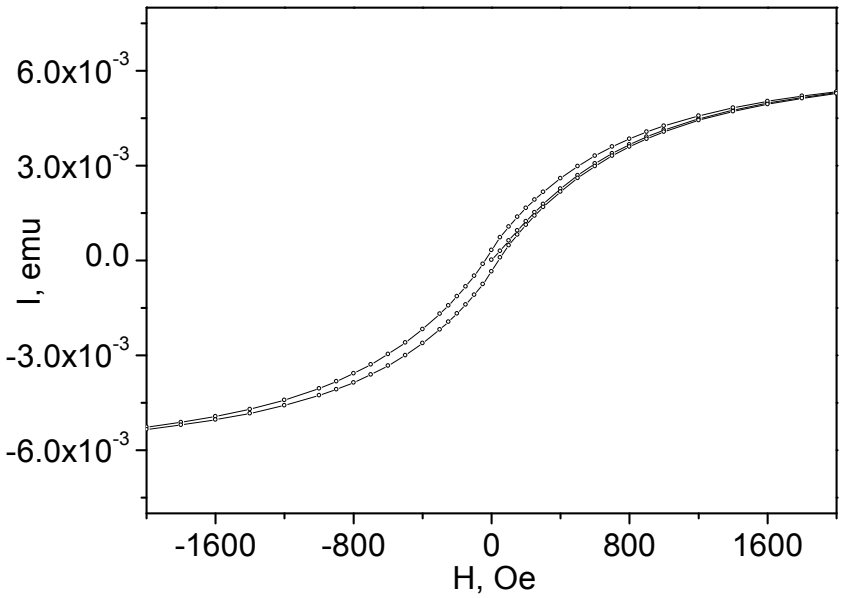


Рис. 4.12. Польова залежність намагніченості НК Si за температури 4,2 K

Як відомо, НК Si є діамагнітним матеріалом з постійним від'ємним значенням магнітної сприйнятливості за кімнатної температури. Виявлені особливості МС в ниткоподібних кристалах, зокрема поява парамагнітної складової МС передбачають наявність в НК парамагнітних (або суперпарамагнітних) центрів, а наявність гістерезису за низьких температур в НК свідчить про присутність магнітного впорядкування у кристалах.

Отже, експериментально визначену магнітну сприйнятливість можна розглядати як суперпозицію трьох компонент:

$$\chi = \chi_d + \chi_p + \chi_f, \qquad (4.4)$$

де χ_d, χ_p, χ_f – діамагнітна, парамагнітна та феромагнітна складова магнітної сприйнятливості, відповідно. Аналогічно можна говорити про відповідні вклади в намагніченість кристалів у певному магнітному полі:

$$I = I_d + I_p + I_f, \tag{4.5}$$

Проведений аналіз даних (рис. 4.11) дозволив виділити відповідні складові намагніченості при прикладанні до кристала магнітного поля 4,2 кЕ (див. рис. 4.13).

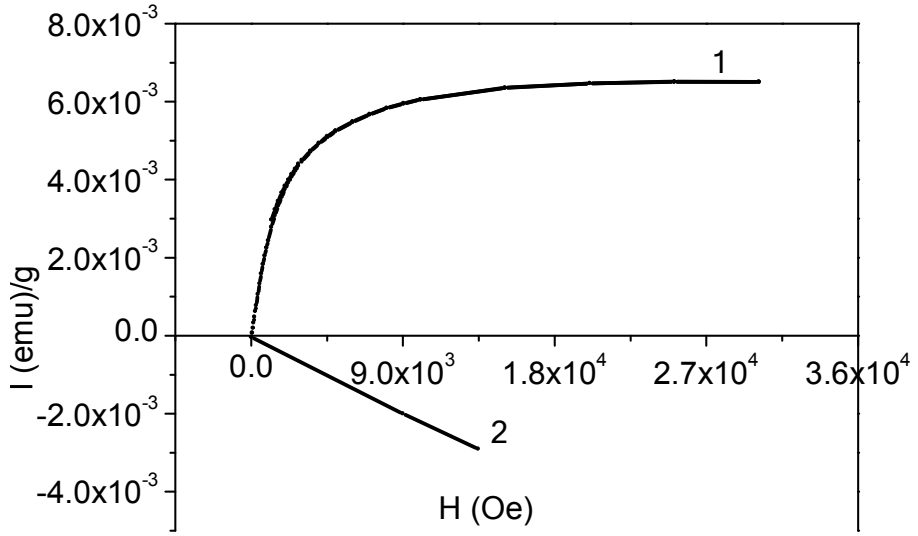


Рис. 4.13. Залежність намагніченості НК Si від магнітного поля: 1 – 4,2 K, 2 – 300 K

Присутність за низьких температур у слабких магнітних полях відмінного від нуля магнітного моменту в досліджуваних зразках, зображеного на рис. 4.13, (крива 1), дає можливість провести оцінку концентрації магнітних моментів в одиниці об'єму. Для оцінки концентрації ми використовували емпіричну формулу Кюрі (4.6), яка встановлює взаємозв'язок між магнітною сприйнятливістю та температурою:

$$\chi = \frac{\mu_0 n p^2}{3kT}, \tag{4.6}$$

де μ_0 – магнітна стала, n – концентрація магнітних центрів в одиниці об'єму парамагнетика, k – стала Больцмана, T – температура, p – магнітний момент.

Встановлена таким чином за формулою (4.6) величина магнітних центрів n за температури T=4,2 K становить $7 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$.

Для пояснення виявлених залежностей необхідно дослідити наявність домішок чи дефектів у кристалах, які можуть зумовлювати виявлені магнітні ефекти. Як вище зазначалось, НК Si були леговані під час росту домішками бору та золота. Відомо, що ці домішки дають діамагнітний вклад у МС. Отримане значення χ=-$8 \cdot 10^{-6}$ emu/г при високих магнітних полях (рис. 4.10), яке включає вклад граткової та домішкової підсистеми кристалу кремній, зсувається в парамагнітну область у порівнянні з об'ємними Si. Цей факт вказує на наявність парамагнітних центрів у НК з концентраціями, що перевищують концентрацію бору та золота. Втім, результати мікрозондового аналізу вмісту НК (CAMEBAX) показують, що вони містять тільки залишкові (для цього аналізу) концентрації бору $n_B \sim 2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Інших домішок в НК даним методом не виявлено. Однак, точність мікро-зондового аналізу занизька для таких досліджень. Результати досліджень поверхні НК з допомогою Оже-спектроскопії вказують на присутність тонкого (кілька нм) густого шару SiO_2, а також атомів C та N. Ці матеріали не є магнітними домішками. Отже, виявлена поведінка МС ниткоподібних кристалів не може бути пояснена вкладом цих домішок.

Як було показано раніше, НК субмікронного діаметра містять кристалічне ядро і нанопористу оболонку, у якій знаходиться велика кількість обірваних зв'язків [93]. Наявність останніх у пористій оболонці НК Si ймовірно відповідає за різницю між МС ниткоподібних кристалів та МС об'ємного матеріалу, зокрема зумовлює значний парамагнітний вклад у намагніченість зразків. Можна припустити, що нанопориста оболонка існує і у кристалах більшого діаметра, однак її товщина є дуже малою (порядку декількох десятків атомних шарів). Наявність обірваних зв'язків, локалізованих у порах, розміри яких співмірні з товщиною нанопористої оболонки (3–10 нм), є відповідальні за парамагнітний вклад у намагніченість

та намагніченість НК Si з концентрацією домішок поблизу ПМД. Виявлений гістерезис намагніченості НК Si (рис. 4.12), ймовірно, пов'язаний з магнітною взаємодією парамагнітних центрів у порах малого розміру, що приводить до виникнення їх часткового магнітного впорядкування. Підвищення температури до 10 K приводить до руйнування магніто впорядкованих станів і до зникнення гістерезису.

Природньо постає питання про з'ясування впливу вище наведених результатів експериментів на характеристики низькотемпературної провідності.

Як показали результати імпедансних досліджень НК з концентрацією домішки поблизу ПМД (Розд. 3), електропровідність даних зразків у значній мірі визначається поверхневою провідністю. Тоді наявність нанопористої оболонки на поверхні зразків із значною кількістю магніто впорядкованих центрів (за даними наших оцінок це концентрацію 7×10^{15} см$^{-3}$), які мають значний магнітний момент (за даними [140] ця величина рівна $(7–8)\cdot10^{2}\,\mu_B$), ймовірно, вносить суттєвий вплив на взаємодію спінів локалізованих та вільних носіїв заряду у приповерхневій області кристала, зумовлюючи значний вклад на поведінку низькотемпературної провідності НК з концентрацією домішки поблизу ПМД. Оцінка вкладу цих ефектів вимагає подальших досліджень як кристалічної структури поверхні НК, так і їх поверхневої провідності, що виходить за рамки даного дисертаційного дослідження.

4.4. Розрахунок параметрів стрибкової провідності НК Si в інтервалі низьких температур

Як зазначалось вище, в інтервалі низьких температур, коли реалізується стрибкова провідність із змінною довжиною стрибка, питомий опір залежить від температури за законом [127].

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0 / T)^{\alpha}] \tag{4.7}$$

Перебудувавши температурні залежності опору для кожної з досліджуваних партій НК в координатах відповідно до формули (4.7) можна визначити за нахилом кривої значення параметра T_o, що в подальшому дозволить провести розрахунки для отримання числових значення параметрів електропровідності за низьких температур. Перебудовані залежності для досліджуваних зразків НК Si у напівлогарифмічних координатах для спрощення процедури визначення T_o зображено на рис. 4.14–4.15. З наведених рисунків помітно, що зі збільшенням концентрації легуючої домішки зменшується температурна область і нахил кривої, з якої визначається значення T_o. Дана закономірність цілком природна, оскільки температурний діапазон стрибкової провідності звужується із збільшенням концентрації легуючої домішки.

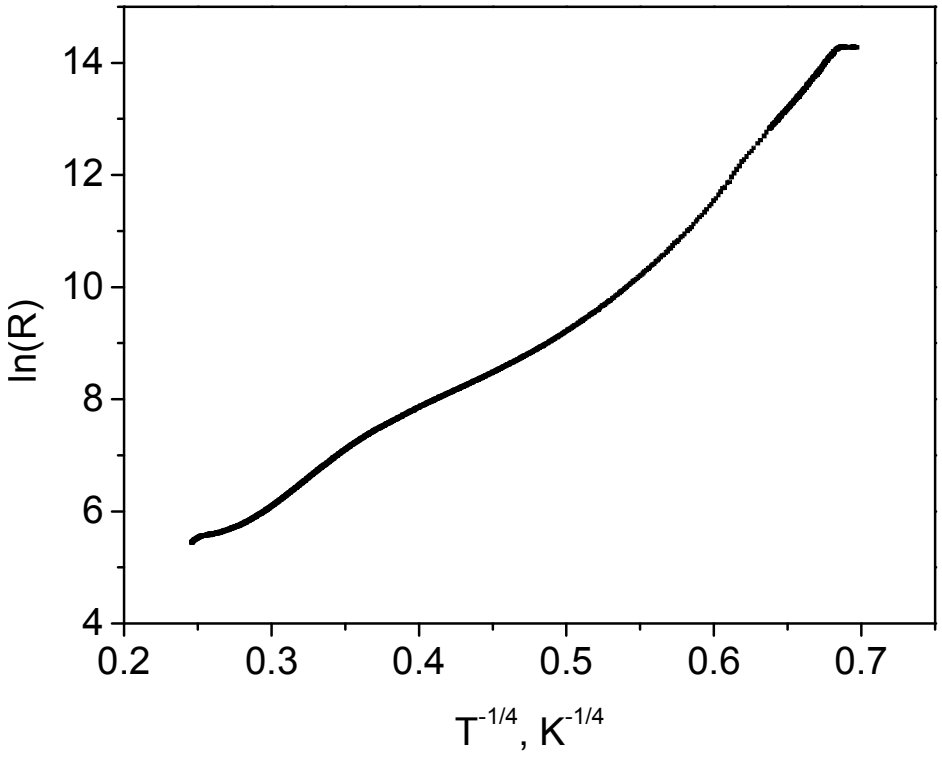


Рис. 4.14. Температурна залежність опору для НК Si з питомим опором ρ_{300K}= 0,02 Ом×см

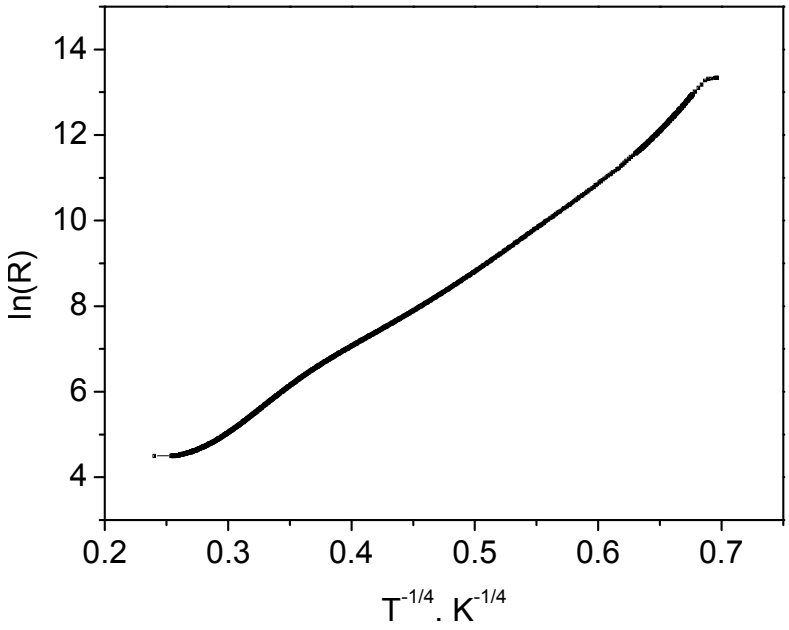


Рис. 4.15. Температурна залежність опору для НК Si ρ_{300K}=0,0168 Ом×см

Розрахунок залежності магнетоопору від поля для стрибкового механізму провідності виконаний з використанням теорії протікання – Шкловського–Ефроса. В розрахунках показано, що вона є різною в сильних і слабких областях магнітного поля. Однак необхідно, зазначити, що в обох областях результати розрахунків помітно відрізняються. Настільки сильне зростання опору в магнітному полі (на відміну від лоренцівського механізму виникнення магнетоопору) пов'язано з тим, що магнітне поле стискає хвильові функції домішкових електронів в поперечному напрямку, перетворюючи їх у найпростішому випадку в сигароподібні. При цьому перекриття «хвостів» хвильових функцій сусідніх домішок в середньому різко зменшується, що і призводить до експоненціального зростання опору [93, 176–179]. Тому згідно теорії Шкловського–Ефроса, якщо врахувати, що позитивна частина магнетоопору пов'язана зі стисненням хвильової функції локалізованого стану в магнітному полі [180–182], то у межах слабких магнітних полів (a <1$_н$) ефект стиснення задається виразом:

$$\ln[\rho(H)/\rho(0)] = t_d \frac{e^2 a^4 H^2}{\hbar^2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/\alpha}, \qquad (4.8)$$

де a – радіус локалізації, t_d – числовий коефіцієнт [127]. В теорії стрибкової

провідності:

$$\alpha = \frac{1}{d+1}, \tag{4.9}$$

$$T_0 = \frac{\eta_c}{g(E_F)\,a^d\,k_B}, \tag{4.10}$$

де d – розмірність простору, в якому відбуваються стрибки, $g(E_F)$ – густина станів в просторі відповідної розмірності.

Оскільки параметри T_0 і α у виразі (4.9–4.10) були визначені з аналізу провідності на постійному струмі, формула (4.8) дозволяє знаходити радіус локалізації з вимірів магнетоопору (рис. 4.2–4.5) Використовуючи формулу (4.10) було проведено розрахунок густини локалізованих станів, а також зроблено висновок про розмірність транспортної системи (4.9), яка визначається особливостями морфології зразка [108].

Використовуючи статистику Больцмана, яка передбачає що енергія стрибка повинна відповідати умові $W>2k_BT$ [183], отримаємо наступний вираз для радіусу стрибка носія заряду:

$$R = \frac{3}{4}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\alpha^{-1}. \tag{4.11}$$

Щоб оцінити найбільш ймовірну відстань стрибка R і енергію між позиціями переміщення Брейнг з співавторами [176] отримали наступний вираз для W:

$$W = \frac{1}{4}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\left(\frac{1}{k_BT}\right)^{-1}. \tag{4.12}$$

Побудовані криві залежностей питомого опору досліджуваних зразків від температури в моттівських координатах, зображені на рис. 4.9–4.11, дозволили розрахувати параметр T_0 за кутом нахилу, який у поєднанні із експериментально виміряними залежностями магнетоопору дає можливість за формулою (4.8) розрахувати значення радіусу локалізації хвильової функції акцептора. Розраховане його значення для НК Si з діелектричного боку ПМД (ρ_{300K}=0,0168 Ом×см) для температури T=4,2 K становить a=26 нм.

Підставляючи значення *a* у формулу (4.10), розраховуємо густину станів, яка має вагоме теоретичне значення для розрахунку і передбачення властивостей досліджуваних матеріалів.

Експериментальні дані залежностей магнетоопору, наведені на рис. 4.1–4.4, дозволили провести розрахунки довжини стрибків, енергії активації тощо на основі формул (4.8–4.12) і отримати числові параметри низькотемпературної провідності НК Si в залежності від ступеня легування домішки з діелектричного боку ПМД. Результати проведених розрахунків наведені у таблиці 4.2 (параметри, розраховані з експериментальних досліджень кристалів на постійному струмі позначені символом DC). Крім того, для порівняння у таблиці представлені розраховані параметри кристалів за результатами дослідження провідності на змінному струмі (параметри з символом AC).

Для порівняння розрахованих значень енергій активації W_{DC} та W_{AC} з експериментальними було проведено оцінку енергії активації стрибкової провідності ε за низьких температур (див. табл. 4.2), що дало можливість перевірити достовірність отриманих результатів різних методик.

Таблиця 4.2

Розраховані електронні параметри досліджуваних зразків (T=4,2 K)

ρ_{300K}, Ом×см	$N(E_F)$, еВ×см$^{-3}$	R, нм	a_{DC}, нм	W_{DC}, меВ	W_{AC}, меВ	ε, меВ
0,0143	$9{,}8\times10^{17}$	5,8–6,5	5,8	1,16	2,6	1,8
0,0168	$8{,}96\times10^{17}$	8,0–9,5	8,6	1,22	3,0	2,3

Розраховані параметри дозволяють порівняти величини отримані з вимірювань на постійному та змінному струмі, а також доповнити іншими важливими параметрами, такими як густина станів, які необхідні при

теоретичних розрахунках. Як видно з таблиці 4.2, отримана задовільна збіжність розрахованих та експериментальних результатів, зокрема експериментально отримані значення енергії активації ε відповідають середньому значенню розрахованих енергій (W_{DC} та W_{AC}) за результатами дослідження електропровідності кристалів на постійному та змінному струмі.

****

За кріогенних температур досліджено магнетоопір НК Si *p*–типу провідності з питомими опорами ρ_{300K}=0,009–0,02 Ом×см, що відповідає концентрації домішки бору як з металевого, так і діелектричного боку ПМД. Встановлено, що характер магнетоопору в НК Si визначається стрибковою провідністю, яка реалізується в зразках в залежності від концентрації легуючої домішки і температури вимірювання. Зокрема, вперше встановлено появу ВМО у поперечному магнітному полі у легованих НК Si з концентрацією легуючої домішки, що відповідає переходу метал–діелектрик.

Встановлено, що для зразків з питомим опором ρ_{300K}=0,009–0,011 Ом×см спостерігаються відмінності у польових залежностях магнетоопору, аналіз яких показав, що характер температурних залежностей опору та магнетоопору НК Si з концентрацією легуючої домішки, що відповідає переходу метал–діелектрик, в інтервалі низьких температур визначається дією ефекту Кондо, пов'язаного з розсіюванням носіїв заряду з протилежними спінами на локалізованих домішках.

Досліджено магнітну сприйнятливість ниткоподібних кристалів Si в інтервалі температур 4,2–300K за напруженості магнітного поля до 8 кЕ, а також встановлено присутність магнітно-дипольної взаємодії між центрами локалізації у НК Si, яка зростає із зниженням температури. Така поведінка магнітних властивостей не пов'язана з вмістом спеціально введених домішок в НК. Наявність обірваних зв'язків у нанопористій оболонці на поверхні НК Si, ймовірно, відповідає за відмінності між магнітною сприйнятливістю

ниткоподібних кристалів та магнітною сприйнятливістю об’ємного матеріалу.

На основі аналізу отриманих даних як температурної залежності електропровідності, так і магнетоопору НК Si встановлено, що за низьких температур (4,2–20 K) у зразках домінує провідність, зумовлена стрибками носіїв заряду по локалізованих станах – стрибкова провідність із змінною довжиною стрибка. На основі залежностей магнетоопору від індукції магнітного поля розраховано параметри стрибкової провідності: густину локалізованих станів N_F=8,96 10^{17} еВ $см^{-3}$, радіус локалізації носіїв заряду – a=8,6 нм, енергію активації ε_3=1,22 меВ, довжину стрибка R=8,0–9,5 нм, які добре узгоджуються з літературними даними та відповідають отриманим експериментальним результатам.

Розділ 5
ТЕРМО- І ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si та $Si_{1-x}Ge_x$

Представлено результати досліджень термоелектричних характеристик ниткоподібних кристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$, зокрема розмірну залежність коефіцієнта термоЕРС, а також фотоелектричних характеристик мікрокристалів та масивів нанодротин Si для створення наноструктурованої антивідбивної поверхні фотоелектричних перетворювачів.

5.1. Особливості характеристик напівпровідникових нанокристалів

Термін "нанодротина" зазвичай використовується для опису кристала з великим співвідношенням його висоти до діаметра 1–100 нм (рис. 5.1). Причому діаметр накладає обмеження радіального розміру таких структур до величини сумірної або меншої ніж характерні величини різних фундаментальних явищ, наприклад, борівський радіус, довжина хвилі світла, довжина вільного пробігу фонона, розмір магнітних доменів та ін. [23, 88]. Як наслідок, багато фізичних властивостей напівпровідників значно змінюються у межах поверхні нанодротин.

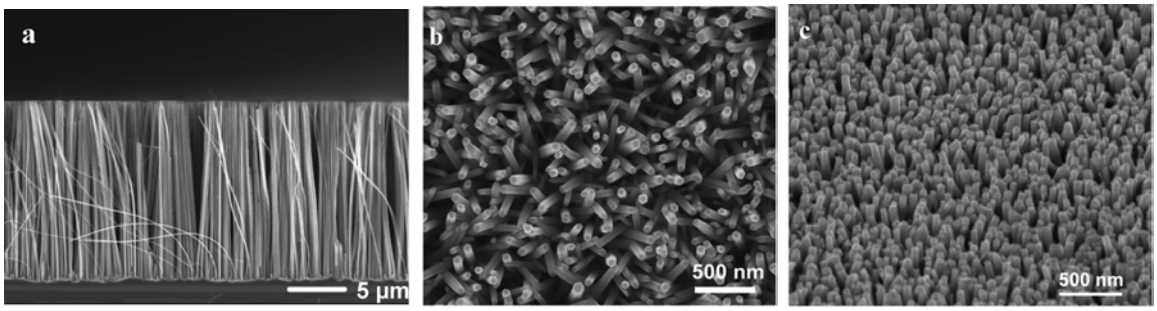


Рис. 5.1. Фотографії нанодротин Si, ZnO та InGaN, отримані за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) [23, 88]

Велике відношення поверхні до об'єму спричиняє велику хімічну активність цих структур. Таке двовимірне просторове обмеження наділяє

нанодротини унікальними властивостями, які відрізняються від властивостей масивного матеріалу. Наступна особливість нанодротин – велике значення співвідношення сторін. Оскільки квантові частинки та квазічастинки, такі як електрони, фонони та фотони можуть поширюватися лише в одному напрямку, то такий контроль над різними формами передачі енергії робить нанодротини ідеальним матеріалом для виробництва найсучасніших твердотільних пристроїв. Крім того, нанодротини становлять зручну модель для вивчення явища просторово обмеженого перенесення носіїв заряду.

5.1.1. Особливості використання нанокристалів у термоелектриці

Автори [184] виявили, що теплопровідність нанодротин Si, вирощених за механізмом пара–рідина–кристал, сильно залежить від їх діаметра і для тонких нанодротин вона у 10 разів нижча, ніж масивного зразка. Більше того, температурна залежність теплопровідності за низьких температур аномальна. Вона змінюється не за кубічним законом, як очікувалося, а за квадратичним, або навіть лінійним для більш тонких НД. Хоча фононне перенесення не настільки добре пояснено як електронні явища, ці результати підтверджують, що теплопровідність обмежених систем також є досить цікавою ділянкою для досліджень.

Ґудсон з колегами досліджували теплопровідність тонких плівок кремнію завтовшки від 100 нм і виявили значне зменшення теплопровідності за високих температур. На противагу праці, у якій досліджували шаруваті наноструктури, створені методом молекулярно-променевої епітаксії, де шари були завтовшки порядку нанометрів, Ґудсон з колегами виявили, що теплопровідність кремнію зменшується за товщин нанесених шарів менших одного мікрометра [185]. Це означає, що деякі довгохвильові фонони поширюються більш ніж на один мікрометр, перш ніж розсіятися в масивному зразку за кімнатної температури. Вони також оцінили середню

довжину вільного пробігу фононів кремнію за кімнатної температури, яка становила близько 300 нм, а плівки завтовшки менше 100 нм мають удвічі меншу теплопровідність, ніж масивний зразок [186].

Автори [187, 188] розробили метод прямого вимірювання теплопровідності окремо взятої нанодротини, використовуючи мікроскопічні прилади. Суть методу така: два теплоізольовані резистивні термометри з'єднують з нанодротиною, яка є єдиним каналом для перенесення тепла між ними (рис. 5.2).

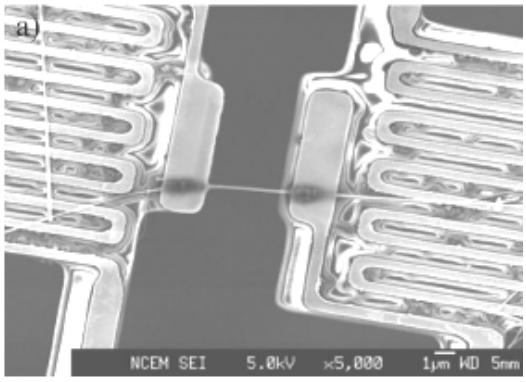


Рис. 5.2. Фотографія СЕМ мікропристрою для вимірювання теплопровідності окремих НД [188]

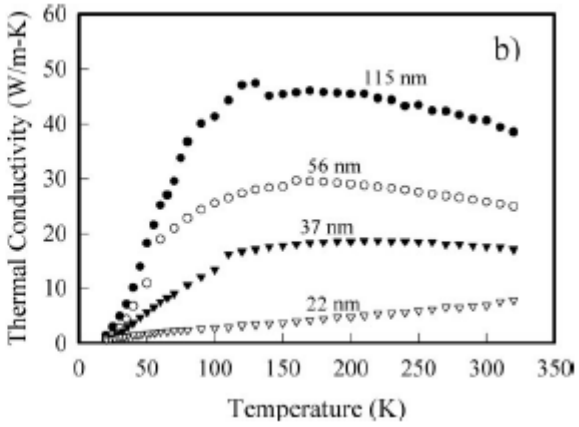
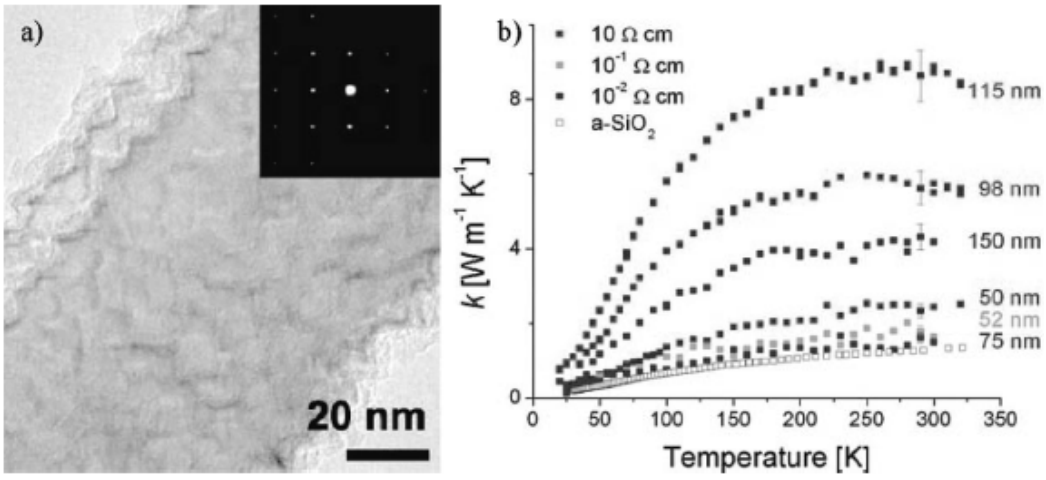


Рис. 5.3. Теплопровідність монокристалічних НД різного діаметра [187]

За підвищення температури з одного кінця визначають збільшення температури іншого кінця, а різниця між ними використовується для розрахунку теплопровідності нанодротини. У [187] автори показали, що значення теплопровідності кремнійових нанодротин, синтезованих за механізмом ПРК, залежать від їх діаметра, подібно як залежність теплопровідності від товщини для тонких плівок (рис. 5.3).

Ці результати можна пояснити в припущенні дифузійного розсіювання фононів на поверхнях, при якому середня довжина вільного пробігу обмежена діаметром нанодротини. Що цікаво, НД завтовшки 22 нм проявляють аномальну лінійну залежність $к(T)$, у той час як зазвичай вона змінюється за законом $\sim T^3$ в масивних зразках за низьких температур. Подальші дослідження тонких нанодротин (менше 30 нм) показали таку ж

лінійну залежність аж до температур близько 100 K [189]. Теоретичне моделювання пояснює таку поведінку псевдолінійної температурної залежності як результат перекривання балістичного та дифузійного режимів перенесення. Створення нанорозмірного рельєфу на поверхні кремнієвих нанодротин дозволяє зменшити перенесення фононів уздовж їх довжини. Ансамблі таких рельєфних нанодротин створено за допомогою хімічного травлення підкладки у водному розчині нітрату срібла та плавикової кислоти [190]. Аналіз ТЕМ отриманих НД показав, що вони монокристалічні та бездефектні (рис. 5.4, *а*). Дослідження теплопровідності цих НД вказують на її залежність від діаметра, як і для НД вирощених методом ПРК, але з коефіцієнтом у 5–10 разів меншим при відповідному діаметрі (рис. 5.4, б).



а) *б)*

Рис. 5.4. ТЕМ фотографія рельєфних НД Si (а) і температурна залежність теплопровідності рельєфних НД Si з різним опором (б) [190]

Різниця більш значна для НД меншого діаметра. Крім того, максимальна теплопровідність спостерігається поблизу кімнатної температури, тоді як для ПРК-нанодротин поблизу 150–200 K та 25 K – для масивного кремнію [191]. Вважається, що рельєфна поверхня НД ефективно розсіює фонони аж до високих температур саме через запізніле наступання процесу „перекидання” носіїв заряду. Можливо рельєфність у цьому разі відіграє роль нанорозмірних часток на поверхні, порушуючи при цьому періодичність решітки, та призводить до більш інтенсивного дифузійного або

зворотно-розсіяного фононного відбивання. У [192, 193] показано, що ці механізми є причиною зменшення теплопровідності НД кремнію, проте не значною мірою для рельєфних нанодротин.

Те, що рельєфні НД завтовшки 50 нм проводять тепло як аморфні діелектрики є несподіваним результатом. У наближенні дифузійного відбивання фононів від поверхні НД, середня довжина вільного пробігу фононів обмежена діаметром, а модель, заснована на больцманівській теорії теплового перенесення, може пояснити особливості теплопровідності ПРК-нанодротин, але сильно перебільшує значення величин для рельєфних [194]. З іншого боку, решіткову теплопровідність аморфних твердих матеріалів можна оцінити припускаючи, що середня довжина вільного пробігу обмежена половиною довжини хвилі фонона через відсутність узгодженості розупорядкованої решітки [195]. Однак, канал нанодротини монокристалічний, тому немає причин вважати, що фононні моди будуть втрачати когерентність на віддалях $l=\lambda/2$, особливо, якщо врахувати, що діаметр становить лише ~ 10 періодів сталої решітки. Традиційні моделі не в змозі описати характер фононного перенесення, але порівняння ПРК-нанодротин та рельєфних вказує на важливу роль поверхні кристала.

Саме зарядові та теплові явища перенесення у НД Si та $Si_{1-x}Ge_x$ роблять їх перспективним матеріалом для пристроїв перетворення енергії. Однак не всі пристрої перетворення енергії виготовляють промислово, зокрема через високу вартість. Мета більшості наступних праць подвійна: фундаментальне дослідження процесів перетворення енергії у досконалих наносистемах, а також використання розмірної залежності властивостей НД для створення ефективних пристроїв.

5.2. Методика дослідження коефіцієнта термоЕРС НК $Si_{1-x}Ge_x$

Для дослідження термоЕРС НК $Si_{1-x}Ge_x$ в інтервалах температури 4,2–300 K та 300–550 K використовували чотириконтактний спосіб виготовлення

контактів [196]. Ця методика полягала у наступному: два контакти розміщували у середній частині кристала, а два інші – у цій же площині, але на кінцях НК. Контакти *1* та *2* (рис. 5.5) використовували як вітку розігріву, в якій пропускали стабілізований струм розігріву. За допомогою вітки розігріву створювали градієнт температури уздовж осі <111> між контактами *3–4* (термоелектрична вітка), на яких вимірювали термоЕРС. Відстань між контактами, на якій вимірювався градієнт температури, на порядок більша порівняно з відстанями між іншими контактами й становить приблизно 10 мм. Це дозволило уникнути впливу контактів на значення вимірюваної величини термоЕРС. Відстань між контактами *2–3* не перевищувала 200 мкм.

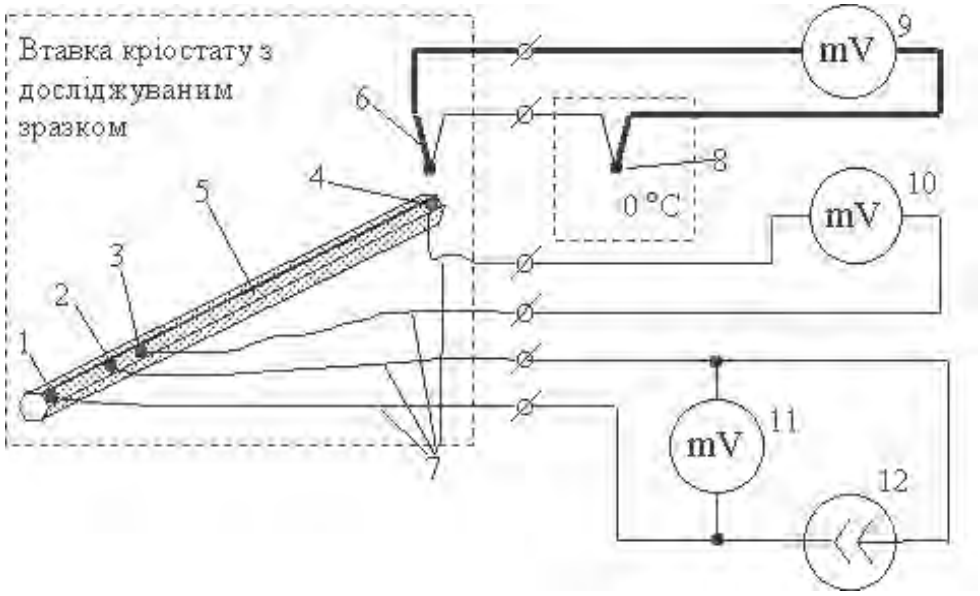


Рис. 5.5. Схема вимірювання термоЕРС за кріогенних температур: 1–4 – контакти досліджуваного зразка; 5, 6 – холодний кінець термопари; 7 – виводи від досліджуваного зразка; 8 – опорний кінець термопари; 9 – вольтметр для фіксування температури холодного кінця зразка; 10 – вольтметр Keithley-199 для вимірювання термоЕРС; 11 – вольтметр Keithley-199 для вимірювання спаду напруги на розігрівній вітці зразка; 12 – джерело стабілізованого струму для задання постійного струму через розігрівну вітку зразка

Оскільки довжина термоелектричної вітки досить велика, то легко створити градієнт температури під час нагріву гарячого кінця лише на кілька

градусів. Крім того, унаслідок великої довжини термоелектричної вітки (приблизно 10 мм) навіть за значного збільшення температури гарячого кінця, температура холодного кінця залишається незмінною. Температуру гарячого кінця визначали, вимірюючи опір зразка та враховуючи його температурну залежність опору в інтервалі температур 4,2–550 K. Температуру холодного кінця контролювали за допомогою термопари Cu-Cu<Fe> з точністю 0,1 K.

Наведемо приклад визначення коефіцієнта термоЕРС в інтервалі кріогенних температур за допомогою запропонованого чотирьохконтактного методу для НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,01) *p*–типу провідності, легованого бором, з питомим опором 0,018 Ом·см. Діаметр кристала d становив 50 мкм, а вісь росту збігалась з кристалографічним напрямком <111>. Відстань між контактами (*3-4*) l_1 = 10 мм, між контактами (*1-2*) – l_2 = 0,5 мм, а між контактами (*2-3*) – l_3 = 200 мкм. Результати експерименту і розрахунків наведено у табл. 2.2. для різних значень струму розігріву I=0,5–10 мА. Використовували джерело стабілізованого струму Keithley-224 і цифровий мілівольтметр Keithley-199 з автоматичною реєстрацією показів.

Спочатку повільно проводять вимірювання залежності опору резистивної вітки від температури $R_{12}(T)$ в інтервалі 4,2 до 550 K. Надалі ця залежність буде використовуватись для визначення температури гарячого кінця досліджуваного зразка. Потім проводять вимірювання термоЕРС і визначення коефіцієнта Зеєбека:

1. Між контактами *1* і *2* (рис. 2.8) пропускається струм I фіксованих значень від стабілізованого джерела струму. При цьому струм однакової величини пропускається у двох напрямках для того, щоб у підсумку під час визначення термоЕРС між контактами *3* і *4* позбутися паразитних включень у її значення шляхом усереднення. Значення струму становили, наприклад, ±10 мкА, ±200 мкА, ±500 мкА, ±800 мкА, ±1000 мкА.

2. Під час пропускання струму між контактами *1* і *2* вимірюється різниця потенціалів U_{12}, різниця потенціалів U_{34} між контактами *3-4* і

визначається опір ділянки *1-2* за формулою:

$$R_{12} = \frac{U_{12}}{I} \qquad .(5.1)$$

3. Оскільки під час пропускання струму через ділянку *1-2* виникає її розігрів (а отже, й контакту *3*), то за залежністю *R(T)*, яка використовувалась як градуювальна характеристика, визначалась температура ділянки *1–2* і температура T_1 контакту *3*.

4. Оскільки струм пропускався в двох напрямках, то значення R_{12} для тих самих за модулем величин струму відрізнялися. Тому для визначення відповідної температури використовувалося усереднене значення R_{12}.

5. Очевидно, що за малих струмів *I* порядку 10 мкА не виникатиме розігрів ділянки *1–2*, і температуру, визначену за опором R_{12}, можна прийняти за температуру T_0 холодного (термостатованого) кінця *4*.

6. Значення термоЕРС U_{34} через паразитні включення значно відрізнялися між собою за тих самих за модулем значень струму розігріву *I*, тому для визначення коефіцієнта Зеєбека бралось його усереднене значення. А саме, оскільки напрям струму не впливає на знак термоЕРС, то відсіювання паразитної компоненти проводиться за формулою:

$$U_{34} = \frac{U_{34}^{+I} + U_{34}^{-I}}{2}. \qquad (5.2)$$

7. Коефіцієнт Зеєбека визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{U_{34}}{\Delta T}, \qquad (5.3)$$

де $\Delta T = T_1 - T_0$.

8. За фіксованих значень струму отримувались відповідні їм значення T_1, а тому відповідні цим значенням температури величини термоЕРС U_{34}. В силу неможливості завжди абсолютно точного визначення зазначених параметрів під час експерименту, спостерігались незначні (на рівні кількох відсотків) розбіжності в значеннях α. Оскільки нас цікавить залежність $\alpha(T_0)$, то ці розбіжні значення усереднювались:

$$\alpha_{T_0} = \frac{\alpha_{T_1}^{I_1} + \alpha_{T_1}^{I_2} + \ldots + \alpha_{T_1}^{I_N}}{N}. \qquad (5.4)$$

Фіксовані температури вставки кріостату задавалися з допомогою спеціальної системи регуляції температури кріостату, яка забезпечує поступове охолодження кріостату до прецизійно встановлених фіксованих температур. В кріостаті забезпечувалася стабілізація температури не гірше 0,5 ºС протягом 20 хвилин.

У табл. 5.1 наведено приклад оцінки величини коефіцієнта термоЕРС: за температури холодного кінця $T_0 \approx 77$ К визначене з використанням описаної методики значення α становить близько 0,5 мВ/К, тоді як за $T_0 \approx 4{,}2$ К коефіцієнт Зеєбека становить близько $5 \cdot 10^{-2}$ мВ/К – на порядок менше.

Для підвищення точності обчислення коефіцієнта Зеєбека необхідно збільшувати градієнт температури вздовж зразка.

Оцінимо похибку вимірювання опору та коефіцієнта Зеєбека.

Усі напруги вимірюються з допомогою цифрових вольтметрів типу Keithley-199 з точністю не гірше 0,01 %. Струм через резистивну вітку задається від джерела струму Keithley-224 з точністю 0,1 % , що визначає похибку вимірювання опору. Точність визначення коефіцієнта Зеєбека буде залежати від крутості градуювальної характеристики $R_{12}(T)$, за якою визначається температура гарячого кінця досліджуваного зразка. Для зразків твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ крутість опору за температури 7 К приблизно становить -200…-10000 Ом/К. З підвищенням температури крутість повільно спадає і за 240 К становить приблизно близько 1 Ом/ К. Якщо залежність $T = f(R_{12})$ апроксимувати поліномом n-го порядку

$$T = a_0 + a_1 R_{12} + a_2 R_{122} + \ldots + a_n R_{12n} = \sum_{i=0}^{n} a_i R^i{}_{12}, \qquad (5.5)$$

то похибка визначення коефіцієнта Зеєбека визначатиметься з системи рівнянь (5.5).

$$\begin{cases} \delta R = \dfrac{dR}{R} \\ \delta\alpha = \delta U + 2\dfrac{UdR}{\sum\limits_{i=1}^{n} ia_i R^{i-1}} \end{cases} \qquad (5.6)$$

і обчислюється з використанням експериментальної залежності $R_{12}(T)$.

Таблиця 5.1

Приклад результатів вимірювання і розрахунків для визначення коефіцієнта термоЕРС НК $Si_{1-x}Ge_x$

№ досліду	I, мА	R_{12}, Ом	U_{34}, мВ	T_1, К	T_0, К	ΔT, К	α, мВ/К
1	0,5	2789,8	0,105	6,42039	4,2	2,22039	0,0473
	0,6	2687	0,115	6,61698	4,2	2,41698	0,0476
	0,8	2449,9	0,125	6,84539	4,2	2,64539	0,0473
2	5	75,2	1,005	78,9	76,908	1,99156	0,50463
	6	74,14	1,365	79,5	76,908	2,59156	0,52671
3	9,8	26,567	3,068	191,081	184,302	6,77901	0,45257
	10	26,552	3,192	191,181	184,302	6,87901	0,46402

Для спрощення процедури обчислення коефіцієнта Зеєбека запропоновано апроксимувати значення температури між суміжними двома точками залежності $T=f(R_{12})$ за допомогою прямої лінії $T=a+a_1R$, що зменшує час розрахунків, який і було застосовано в цій роботі.

Запропонована методика визначення коефіцієнта термоЕРС дозволила вимірювати температуру, а також градієнт температури вздовж осі НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ з високою точністю (близько $3\cdot10^{-2}$ мВ/ К за 4,2 К).

Вимірювання термоЕРС в магнетному полі проводили у фіксованих магнетних полях за фіксованих температур. У цьому разі особливістю опрацювання результатів є те, що під час визначення температури гарячого

кінця за градуювальною залежністю опору терморезистивної вітки зразка від температури $R_{12}(T)$ необхідно враховувати магнетоопір $R_{12}(B)$, вплив якого зменшується з підвищенням температури. Як показали дослідження НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,01–0,1), магнетоопір за температури T>50 K практично дорівнює нулеві. Тому температура гарячого кінця, яка визначається з градуювальної характеристики досліджуваного зразка, є функцією двох змінних: $T_2 = f(R_{12}(B), R_{12}(T))$.

Для підвищення точності вимірювання температури гарячого кінця струм через терморезистивну вітку пропускався у двох напрямах і опір, який відповідав цим значенням струму, усереднювався під час опрацювання результатів.

5.3. Методика дослідження теплопровідності НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ методом 3ω

Для дослідження теплопровідності напівпровідникових матеріалів з метою використання їх як перспективних термоелектриків відібрано ниткоподібні мікрокристали Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ *p*-типу провідності, вирощених методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі. Мікрокристали леговано бором до концентрацій, які відповідають значенню питомого опору за кімнатної температури 0,009 Ом×см та 0,025 Ом×см, відповідно. Розміри: товщина ниткоподібних кристалів 20–50 мкм, довжина – 3 мм. Результати мікрозондового аналізу показали, що вміст германію у мікокристалах $Si_{1-x}Ge_x$ становив 3–5 ат.%

Підготовку зразків здійснювали наступним чином: мікрокристал закріпляли на „п’єдесталах” з теплопровідної пасти на сапфіровій підкладці (рис. 5.6). Струмові та напругові омічні контакти виготовлено з платинової дротини завтовшки 20 мкм методом точкового імпульсного приварювання.

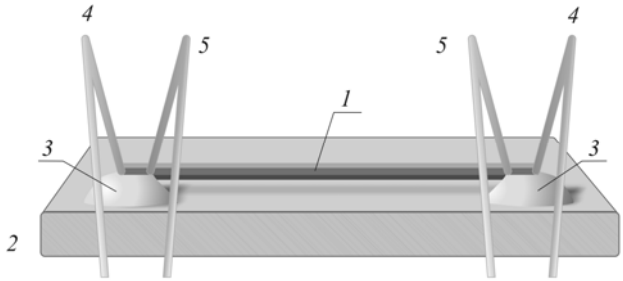


Рис. 5.6. Схематичне зображення зразка для досліджень: 1 – кристал; 2 – сапфірова підкладка; 3 – теплопровідні п'єдестали; 4 – струмові контакти; 5 – напругові контакти

Вибір сапфірової підкладки та діелектричної теплопровідної пасти з порівняно високим значенням теплопровідності зумовлено необхідністю максимально ефективного теплообміну між кристалом та підкладкою, і у той же час забезпечити електроізоляцію підкладки з метою запобігання шунтування виходу.

Теплопровідність кристалів вимірювали методом 3ω, який спочатку розробляли для вимірювань теплопровідності тонких плівок [197]. Проте у [198, 199] показано, що цей метод можна використовувати для вимірювання теплопровідності й таких структур як вуглецеві нанотрубки, мікро- та нанодротини. Перевагою 3ω-методу є те, що замість температурної характеристики теплових коливань на часовій шкалі використовується частотна залежність. Крім того, похибка вимірювань, зумовлена випромінюванням абсолютно чорного тіла, незначна внаслідок малих розмірів зразка (зазвичай менше 100 мкм) [197].

Як еталон використано кремнійовий ниткоподібний мікрокристал, теплопровідність якого відома і за кімнатної температури становить близько 150 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$. Теплопровідність НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ оцінювали, прирівнюючи вихідний сигнал складової $V_{3\omega}$ до значення теплопровідності еталонного зразка.

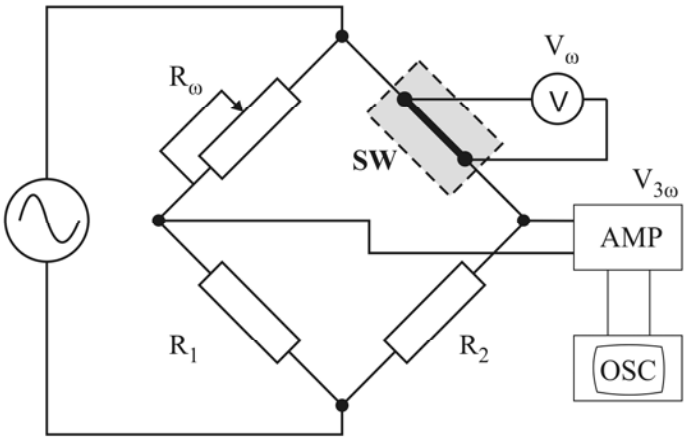


Рис. 5.7. Електрична схема устави вимірювання теплопровідності ниткоподібних кристалів

Зразки НК було під'єдано до одного з плечей моста Вітстона згідно схеми електричної (рис. 5.7). Як нагрівач використовували джерело струму. Зразки НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ нагрівали змінним струмом, який записується у вигляді $I_0 \sin\omega t$, з дійсними значеннями 20,5 мА та 10,5 мА.

Складову сигналу, яка відображає величину теплопровідності $V_{3\omega}$ було виділено селективним підсилювачем (AMP) та відображено на екрані осцилографа для кращого контролю точного налаштування моста Вітстона підбором величини опору R_ω. Вимірювання проводили на частотах 300 Гц та 3 кГц для виділення сигналу 3ω і подальшого розрахунку теплопровідності НК, використовуючи модель авторів [200]. На низьких частотах значення $V_{3\omega}$ є обернено пропорційним до теплопровідності зразка. Опір зразків за кімнатної температури становив 40,5 та 365 Ом для НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ відповідно [201].

5.4. Дослідження теплопровідності ниткоподібних кристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$

Теплопровідність ниткоподібних кристалів Si та $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,05) в інтервалі температур 290–400 K вимірювали методом 3ω, детально описаним у попередньому параграфі. Результати приведено у вигляді графічної

залежності теплопровідності від температури (рис. 5.8) [47]. Бачимо, що теплопровідність НК $Si_{1-x}Ge_x$ за кімнатної температури на 30% менша, ніж НК кремнію, а її значення становить порядку 100 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$, що узгоджується із даними залежності теплопровідності від вмісту ґерманію масивного $Si_{1-x}Ge_x$, отриманими авторами [202].

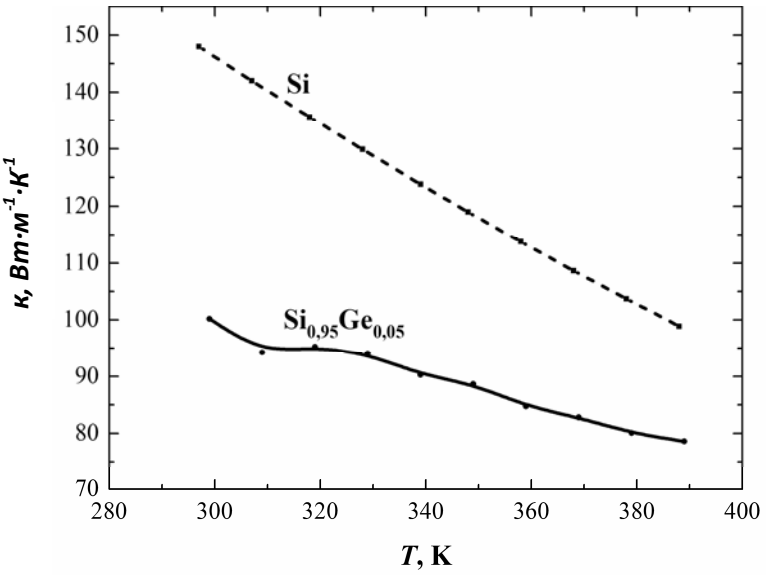


Рис. 5.8. Теплопровідність НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$ завтовшки 50 мкм за підвищених температур

Високе значення теплопровідності можна пояснити малим вмістом германію (3–5 %). Як наслідок, НК $Si_{1-x}Ge_x$ з переважальним вмістом кремнію поводить себе як звичайний кремнієвий НК, а їх теплопровідність повинна зменшуватись з підвищенням температури. У [203] показано, що теплопровідність кремнію плавно спадає з підвищенням температури аж до точки плавлення і сягає мінімуму свого значення близько 20 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$. Поблизу цих температур (порядку 1000 К) вклад носіїв заряду у перенесення тепла є істотним та приблизно становить 40 % від загальної теплопровідності кремнію. Варто зауважити, що мінімального перенесення тепла у твердих розчинах $Si_{1-x}Ge_x$, а відповідно й високої термоелектричної добротності, можна досягнути за вмісту германію на рівні 20–30 %. Для таких кристалів теплопровідність за температури 300 К дорівнює 5–7 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$, а за

температури 1073 К – 4 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$ [204]. Розрахована теплопровідність нано-НК $Si_{1-x}Ge_x$ як і наноструктурованого об'ємного $Si_{1-x}Ge_x$ зростає з підвищенням вмісту германію та спадає зі зменшенням діаметра нано-НК [204, 205]. Наприклад, в об'ємному наноструктурованому *p*-$Si_{0,8}Ge_{0,2}$ значення теплопровідності за кімнатної температури становить порядку 2,5 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$ та плавно зростає до 2,6 Вт×м$^{-1}$×К$^{-1}$ за температури 1000 К [205].

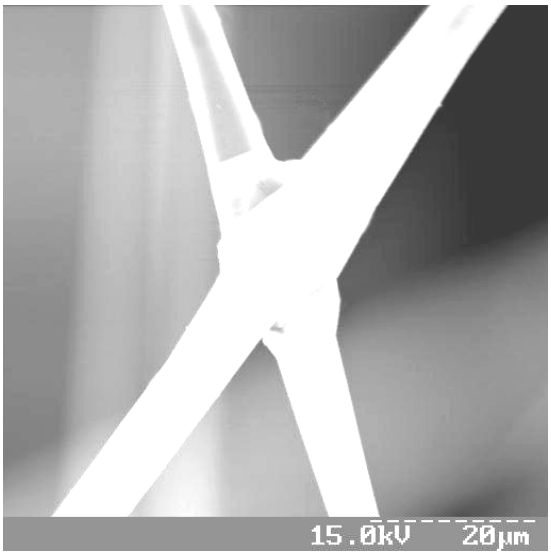


Рис. 5.9. Мікрофотографія хрестоподібних зростків НК Si

На основі дослідження хрестоподібних та Х-подібних зростків НК Si (рис. 5.9) запропоновано нові методи визначення типу провідності та основних термоелектричних параметрів НК [206]. Для реалізації методу використовували асиметричний зросток хрестоподібної форми з двох ниткоподібних кристалів Si *p*–типу з питомим опором ρ=0,05 Ом×см та Si *n*-типу з ρ=0,1 Ом×см. Досліджували ВАХ хрестоподібних зростків НК, прикладаючи струм до повздовжнього та вимірюючи напругу на попереречному плечі хрестовини. В результаті одержана С-подібна вольт-амперна характеристика (рис. 5.10). Цікаво, що потенціали виміряні на певних відстанях від вузла зростка, були або додатніми в матеріалах р-типу,

або від'ємними в матеріалах n-типу. Отримана ВАХ хрестоподібного зростка може бути використана для визначення типу провідності матеріалу НК.

На основі проведених досліджень розроблений спосіб визначення термоелектричних параметрів ниткоподібних кристалів, який би дозволив визначити і інші термоелектричні параметри кристалів, зокрема відношення коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності α/χ. Згідно запропонованого способу [206] струм розігріву пропускали через розігрівну вітку, а саме – два сусідні контакти хрестоподібного зростка; два інші, які одночасно утворюють вимірювальну вітку, почергово під'єднували до середини зростка, вимірюючи різницю потенціалів U_1 і U_2, після чого вимірювали опір вимірювальної вітки R_3 і струм через неї I_3. Виходячи з цього, що розігрів середини зростка струмом I розігрівної вітки створює два теплові потоки до точок 1 і 2 вимірювальної вітки, які записуємо як $W_1 = \frac{\chi S}{l_1}\Delta T_1$ і $W_2 = \frac{\chi S}{l_2}\Delta T_2$, ($S$ – площа поперечного перерізу НК) і врахувавши, що градієнти температур ΔT_1 і ΔT_2 можна виразити через величини термоЕРС $U_1=\alpha\Delta T_1$ і $U_2=\alpha\Delta T_2$, а різниця теплових потоків створює між точками 1 і 2 електричну потужність, одержимо формулу:

$$I_3^2 R_3 = \frac{\chi S}{\alpha l_1}(nU_2 - U_1), \qquad (5.7)$$

з якої визначили відношення коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності χ/α.

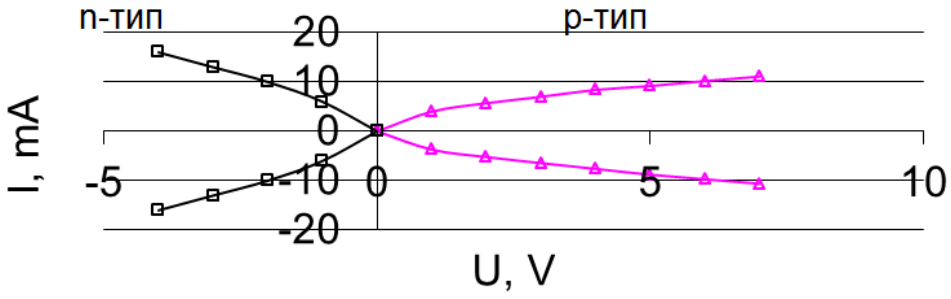


Рис. 5.10. ВАХ хрестоподібних зростків НК Si: Δ – провідність p–типу; □ – провідність n–типу

Результати вимірювань і розрахунків приведені в таблиці 5.2 для різних значень струму розігріву I=50–70 мА.

Таблиця 5.2

Термоелектричні параметри хрестоподібних зростків НК Si

№	I, мА струм розігріву	U_1, мВ різниця потенціалів 0-1	U_2, мВ різниця потенціалів 0-2	R_3, Ом опір вимірювальної вітки	I_3, мкА струм короткого замикання	χ/α, А/см	α/χ, см/А
1	50	49,0	33,8	224	9,6	4,2	0,24
2	60	73,5	57,5	242	11,6	4,05	0,26
3	70	107,8	86,5	270	14,0	2,2	0,45

Кращі результати забезпечують середні значення струму розігріву I=50–60 мА. Отримані результати ($\chi/\alpha \approx 4{,}0$) порівнювали з відомими даними для Si [207], для яких величина даного відношення $\chi/\alpha \approx 4{,}6$. Термоелектрична добротність Z, оцінена нами з використанням одержаного відношення, складає 2×10^{-4} 1/K, проти даних для Si $\approx 3\times10^{-4}$ 1/ K [207]. Таким чином, має місце добре узгодження результатів виміру термоелектричних параметрів.

Для оцінки можливого використання досліджуваних НК $Si_{1-x}Ge_x$ у якості термоелектричного матеріалу розраховано їхню термоелектричну добротність. Значення коефіцієнту Зеєбека та температурні залежності електропровідності взято з [208]. Результати вимірювань проведені у [208] показали високе значення коефіцієнту Зеєбека 0,8–0,4 мВ/К в інтервалі температур 300–480 К для НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$ з питомим опором ρ=0,03 Ом×см. На рис. 5.11 зображено температурну залежність розрахованої термоелектричної ефективності НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$.

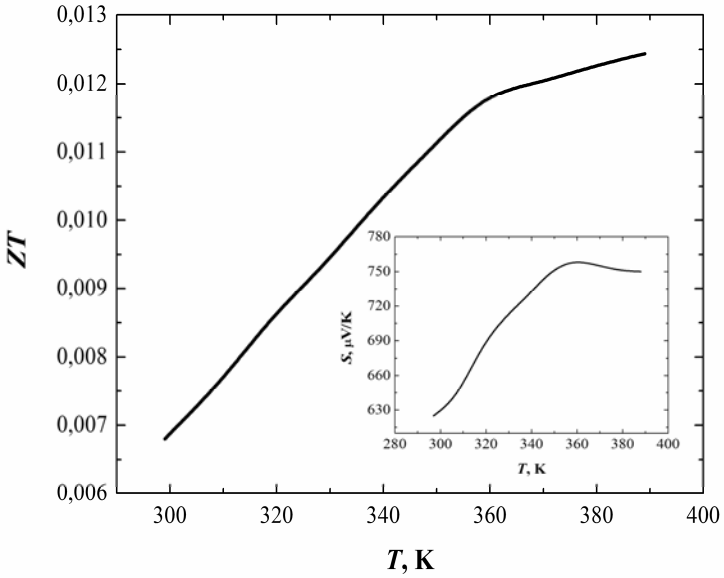


Рис. 5.11. Термоелектрична ефективність НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$ завтовшки 50 мкм та з питомим опором ρ=0,025 Ом·см. На вставці температурна залежність коефіцієнта Зеєбека зразка [208]

Отримане значення *ZT*=0,01 вказує на невисоку термоелектричну ефективність НК $Si_{1-x}Ge_x$ з вмістом ґерманію 3–5 % (ат.) в даному інтервалі температур [47]. Незважаючи на низький вміст германію, зразки НК показали не гірші термоелектричні властивості, ніж композит *p*–$Si_{0,8}Ge_{0,2}$ з пресованих наночастинок кремнію та германію (*ZT*=0,02 при 400 K), отриманими у [204].

Підвищити ефективність перетворення теплової енергії в електричну, можна зменшенням масивів чи індивідуальних НК $Si_{1-x}Ge_x$ до нанорозмірів, як це й передбачає нанонаука [209, 210].

5.5. Аналіз вкладу явища фононного захоплення у термоелектричні характеристики НК $Si_{1-x}Ge_x$

Незважаючи на значний досвід дослідження термоЕРС та інших термоелектричних параметрів для використання $Si_{1-x}Ge_x$ як термоелектричного матеріалу, ефект термоЕРС ниткоподібних напівпровідникових кристалів досліджений недостатньо. Виявилося, що дуже важко розрахувати внесок взаємного захоплення квазічастинок у термоелектричні ефекти [211]. Також існують труднощі вимірювання ефекту

Холла на ниткоподібних зразках. Це змушує до більш компетентного вимірювання термоЕРС та обчислення інтеграла зіткнень у конкретному випадку. Все це дозволить надійно визначити температурну залежність концентрації носіїв заряду ниткоподібних каристалів та визначати робочі характеристики давачів. У разі масивних зразків *p*–$Si_{1-x}Ge_x$ вимірювання ефекту Холла [212] та визначення термоЕРС цих матеріалів [213] проведено надійно.

Досліджено зразки *p*–$Si_{1-x}Ge_x$ з питомим опором 0,018–0,03 Ом×см, вирощені методом хімічного парового осадження у газовому середовищі $SiCl_4$ з добавкою $GeCl_4$ не більше 3 %. Вимірювання коефіцієнта термоЕРС проводилося створенням градієнта температури в ниткоподібному кристалі за допомогою пропускання струму через частини зразка близько 3–5 мм. Температуру холодного кінця вимірювали Pt-Au термопарою, а температуру нагрітої частини зразка визначали із залежності *R(T)* [213]. Точність визначення абсолютної термоЕРС при вимірюванні ЕРС по Pt контактам становила близько 3 %. Вимірювання провідності з точністю 1 % і термоЕРС – 3 % проводили в температурному інтервалі 5–400 K за градієнта 1–3 K. Результати експериментів представлено на рис. 5.12–5.16 [214].

На рис. 5.12 і рис. 5.13 показано експериментальні температурні залежності термоЕРС масивних зразків *p*–$Si_{1-x}Ge_x$ та ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$, а також відповідні їм значення з урахуванням взаємодії носіїв з фононами, що визначаються інтегралом розсіювання. На рис. 5.14 та рис. 5.15 зображено температурні залежності концентрації дірок у масивних і ниткоподібних зразках, які отримали визначенням інтеграла Фермі степеня (½) з температурних залежностей термоЕРС, помноженої на інтеграл розсіювання. На рис. 5.16 представлено залежність рухливості дірок від температури для двох ниткоподібних зразків $Si_{1-x}Ge_x$.

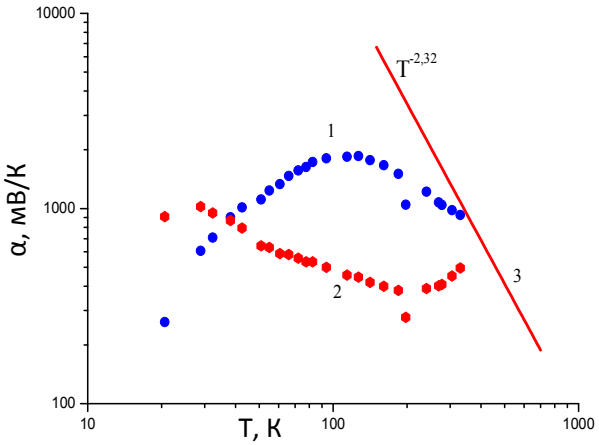


Рис. 5.12. Температурна залежність термоЕРС масивного зразка p–SiGe [215]: 1 – експеримент; 2 – з урахуванням фононного захоплення та розсіювання на фононах; 3 – $\alpha \sim T^{2,32}$

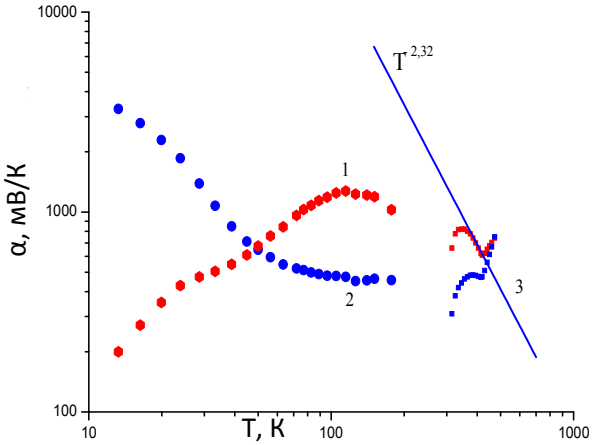


Рис. 5.13. Температурна залежність термоЕРС НК SiGe (d=20 мкм): 1 – експеримент; 2 – з урахуванням фононного захоплення та розсіювання на фононах; 3 – $\alpha \sim 7{,}5 \cdot 10^{8} \cdot T^{2,32}$

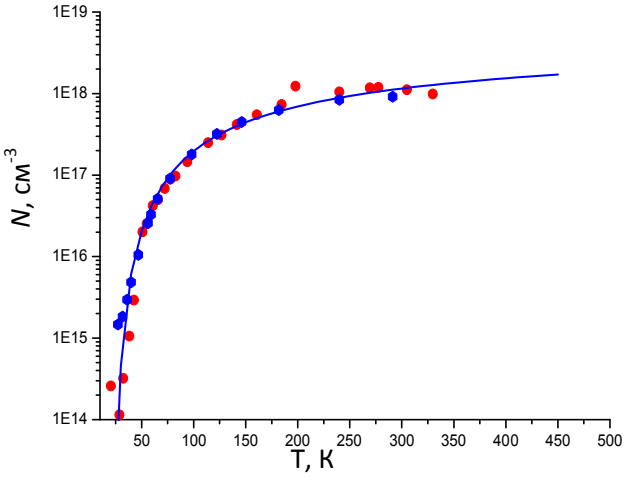


Рис. 5.14. Температурна залежність концентрації дірок масивного SiGe: ● – дані роботи [215]; □ – розрахунок p(T), згідно рівняння (1); ● – $p(T) \sim N_V(T) \cdot F_{1/2}$

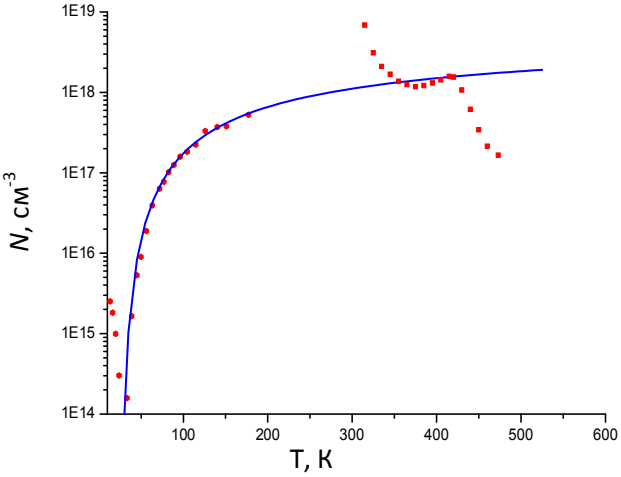


Рис. 5.15. Температурна залежність концентрації дірок НК SiGe, легованого бором: □ – розрахунок p(T), згідно рівняння (1); ● – $p(T) \sim N_V(T) \cdot F_{1/2}$

Диференціальна термоЕРС (α) напівпровідника з одним типом носіїв заряду:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e}\left(\frac{Q^*}{kT} - \eta\right), \qquad \eta = \frac{F}{kT}, \tag{5.8}$$

де знак збігається зі знаком носія заряду, Q^* – енергія перенесення:

$$Q^* = kT(r+2)\frac{F_{r+1}(\eta)}{F_r(\eta)} \tag{5.9}$$

Значення *r* визначається механізмом розсіювання імпульсу носіїв заряду. За температури вищої за температуру Дебая *r*=1. Тоді:

$$\alpha = \mp\frac{k}{e}\left[(r+2)\frac{F_{r+1}(\eta)}{F_r(\eta)} - \eta\right], \tag{5.10}$$

де $F_{r+1}(\eta)$ та $F_r(\eta)$ – інтеграли Фермі степеня *r*. У випадку η > -1 інтеграли Фермі дорівнюють:

$$F_{1/2} = \frac{2}{3}\left(\eta^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}\eta^{-1/2}\right)\frac{2}{\sqrt{\pi}};\ F_1 = \frac{1}{2}\left(\eta^2 + \frac{\pi^2}{3}\right);\ F_2 = \frac{1}{3}\left(\eta^3 + \pi^2\eta\right)\frac{1}{2} \tag{5.11}$$

А в інтервалі -1 > η > -∞ для інтегралу $F_{1/2}$ справедливе наближення:

$$F_{1/2} = \left(\sqrt{\frac{\pi}{4}}\right)\cdot\exp(\eta) \tag{5.12}$$

Якщо розсіювання визначається будь-яким одним механізмом, то

$$\alpha = \frac{\kappa}{e}\cdot\left[\frac{5}{2} + p + \ln\frac{N_V}{n}\right], \tag{5.13}$$

відповідно, можна побудувати матрицю та описати залежність $F_{1/2}$ від абсолютної термоЕРС α, оскільки вимірювання ЕРС проводилось відносно Pt контактів. Знаючи $F_{1/2}$, отримаємо концентрацію носіїв зразка:

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}}N_v\cdot F_{1/2} \tag{5.14}$$

Згідно умови електронейтральності домішкового напівпровідника концентрація дірок залежно від температури дорівнює:

$$n(T) = \left[\left(\beta\cdot N_V(T)\exp(\frac{Ea}{kT}) + N_d\right)^2\cdot\frac{1}{4} + \beta\cdot N_V(T)\cdot Na\cdot\exp(\frac{Ea}{kT})\right]^{1/2} - \frac{1}{2}\left(\beta\cdot N_V(T)\cdot\exp(\frac{Ea}{kT}) + N_d\right)$$

$$N_V(T) = 2.5\cdot10^{19}\cdot {m_P}^{3/2}\cdot\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}\cdot\frac{1}{\left(1+5\cdot\exp(-\frac{0.01}{kT})\right)} \tag{5.15}$$

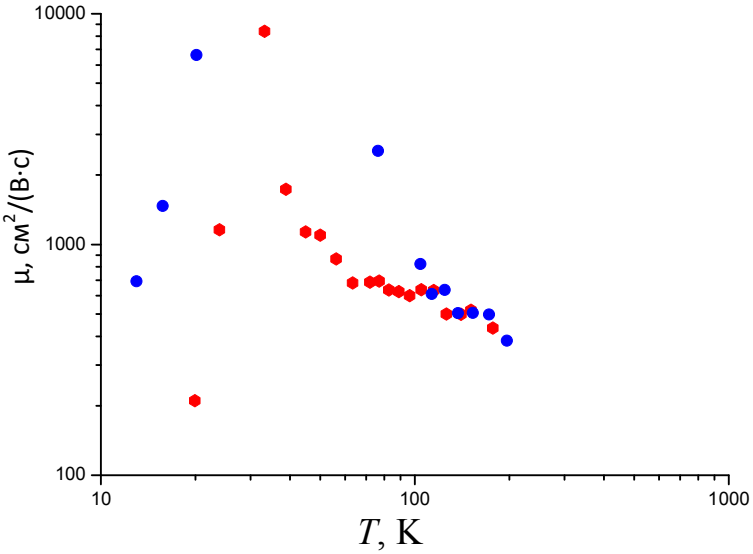


Рис. 5.16. Температурна залежність дрейфової рухливості дірок ниткоподібних зразків SiGe, легованих бором з питомим опором: ● *– 0,03 Ом×см;* ● *– 0,018 Ом×см*

В ділянці змішаного розсіювання високий рівень легування приводить до того, що найкраща підгонка до температурної залежності концентрації носіїв отримується при r=1. При розсіюванні носіїв на акустичних фононах p= -1/2, а на іонізованих домішках p=3/2. Взаємодію носіїв з фононами визначають інтегралом зіткнень:

$$S_{ep} = S_{ep}^{\ e} + S_{ep}^{\ p} \tag{5.16}$$

Інтеграл $S_{ep}^{\ e}$ описує зіткнення з рівноважними фононами. Доданок $S_{ep}^{\ p}$ враховує нерівноважність фононів та відповідає за зворотне захоплення носіїв фононами. Розсіювання дірок на фононах приводить не тільки рухливість, але й термоЕРС до залежності $\alpha \sim T^{-2,3}$. В інтервалі низьких температур термоЕРС пропорційна питомій теплоємності на одиницю об'єму. Оскільки питома теплоємність за температур значно менших дебаївської пропорційна T^3, то й $\alpha(T)$ буде пропорційним до T^3. Тому інтеграл зіткнень будемо визначати так:

$$S_{ep} = \frac{l}{d} + g \cdot T^3 + h \cdot T^{-2.32} \tag{5.17}$$

Вклад від фононного захоплення в термоЕРС кристала мав би містити

параметр *l/d*, де *d* – поперечний розмір зразка; *l* – довжина пробігу носія заряду. За дуже низьких температур розсіювання фононів на межах кристала – чинник, який обмежує ефект захоплення. З іншого боку, у підповерхневих ділянках кристала існують градієнти нерівноважних концентрацій, які спадають до об'ємних на відстанях порядку дифузійної довжини, що з погляду фононного захоплення слід трактувати як концентраційну розкомпенсацію. Фонон-фононне розсіювання також знижує дію ефекту захоплення. Саме тому поблизу кімнатних температур захоплення носіїв заряду фононами нехтовно мале і при вимірюванні термоЕРС слабко проявляється, а за низьких температур – термоЕРС зменшується зі зменшенням товщини кристала.

У масивних зразках *p*–$Si_{1-x}Ge_x$ експериментально отримано температурну залежність концентрації дірок та термоЕРС. Описавши концентрацію носіїв заряду масивного зразка *p*–$Si_{1-x}Ge_x$ залежно від температури (рис. 5.14) за допомогою рівняння електронейтральності (5.15), отримано значення енергії йонізації (E_V=0,034 еВ) та концентрацію атомів бору (N_B=5×10^{18} см$^{-3}$) у забороненій зоні. Зменшення енергії йонізації бору порівняно з прийнятим значенням (E_V=0,046 еВ) свідчить про те, що за такого рівня легування у забороненій зоні утворюється домішкова зона. При цьому зменшується енергія йонізації легувальної домішки. Про утворення домішкової зони свідчить низьке значення рухливості носіїв заряду, а термоЕРС за температури менше 20 К змінює знак на протилежний. Інтеграл зіткнень визначається підбором коефіцієнтів у рівнянні (5.18) так, що визначені значення інтеграла Фермі степеня (½) із його функційної залежності від термоЕРС ($F_{1/2}(\alpha)$) дозволяють точно визначати концентрацію дірок (рис. 5.14), котра збігається з експериментальною температурною залежністю [215]. Значення коефіцієнтів *l/d*=0,17; *g*=1,0×10^{-8}; *h*=3,7×10^3 такої розмірності, що інтеграл зіткнень безрозмірнісний. Вплив інтеграла зіткнень на експериментально визначену термоЕРС показано на рис. 5.12.

На жаль, вимірювання ЕРС Холла ниткоподібних зразків $Si_{1-x}Ge_x$ не

проводилось. Тому, упевнившись у надійності функції $F_{1/2}(\alpha)$, та визначивши коефіцієнти в інтегралі зіткнень: l/d=0,21; g=3,5×10^{-8}; h=6,5×10^{3}, розраховано температурну залежність концентрації дірок зразків НК $Si_{1-x}Ge_x$ (рис. 5.15). Вплив інтеграла зіткнень на експериментально виміряну термоЕРС показано на рис. 5.13. Температурну залежність розрахованої концентрації дірок описано за допомогою рівняння (5.15). За концентрації атомів бору N_a=5×10^{18} см$^{-3}$ та концентрації дрібних компенсівних центрів N_d=5×10^{15} см$^{-3}$ енергія йонізації дорівнює E_V=0,038 еВ. Збільшення енергії йонізації атомів бора в ниткоподібних зразках $Si_{1-x}Ge_x$ свідчить про меншу енергетичну протяжність домішкової зони порівняно з масивними $Si_{1-x}Ge_x$.

Крім того, у ниткоподібних зразках порівняно з масивними зросли коефіцієнти в інтегралі зіткнень. Це може означати, що у ниткоподібних зразках порівняно з масивними спостерігається менше значення максимальної термоЕРС внаслідок малого перерізу зразків. Збільшення g свідчить про те, що фонони передають носіям заряду більшу енергію і таким чином посилюють фононне захоплення. Ріст h у ниткоподібних зразках свідчить про зменшення розсіювання носіїв на фононах. Дійсно, у НК $Si_{1-x}Ge_x$ порівняно з масивним $Si_{1-x}Ge_x$ збільшилась рухливість дірок, що свідчить про зменшення розсіювання носіїв заряду на фононах (рис. 5.16).

Збільшення ефекту фононного захоплення можна пояснити, виходячи з міркувань про деформацією розтягом ядра ниткоподібних кристалів внаслідок нанопористої оболонки, оскільки з [216, 217] відомо, що деформація розтягу істотно впливає на значення коефіцієнта термоЕРС, зокрема максимум температурної залежності коефіцієнта термоЕРС зміщується в бік вищих температур (рис. 5.17).

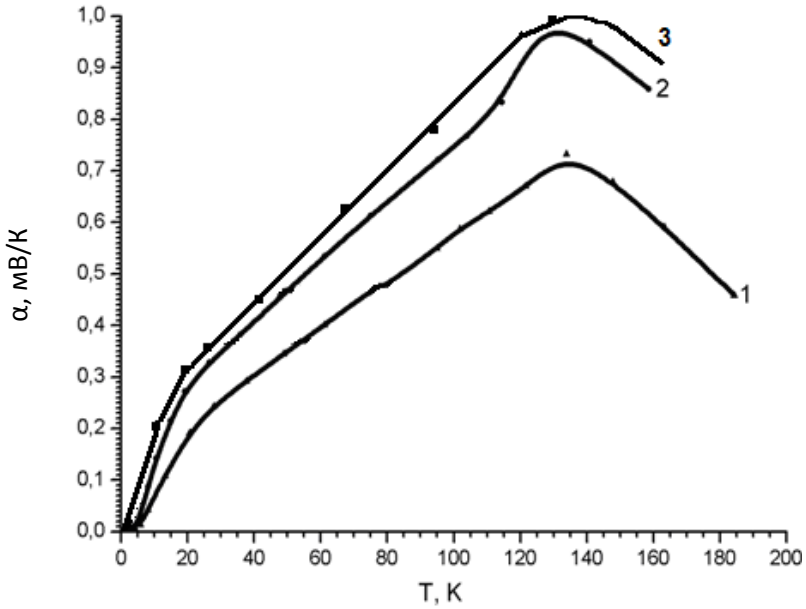


Рис. 5.17. Залежність коефіцієнта термоЕРС для НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,03; ρ=0,02 Ом·см): 1 – вільний зразок [217]; 2 – на кварцовій підкладці [217]; 3 – зразок НК $Si_{1-x}Ge_x$ (d=20 мкм)

На рис. 5.17 показано температурну залежність коефіцієнта термоЕРС для НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,03) з питомим опором ρ=0,02 Ом×см та діаметром 20 мкм (крива 3) порівняно з даними, які отримали автори [217] для зразків НК $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,03, d=40–60 мкм) – вільного (крива 1) та на кварцовій підкладці, яка забезпечувала розтяг кристала внаслідок різниці термічних коефіцієнтів лінійного розширення підкладки та НК (крива 2).

За відсутності деформації температурна залежність коефіцієнта Зеєбека НК $Si_{1-x}Ge_x$ – це крива з максимумом поблизу температур T≈120–140 К. З фізичного погляду наявність максимуму коефіцієнта Зеєбека на температурній залежності для вільних (недеформованих) зразків $Si_{1-x}Ge_x$ пояснюється ефектом фононного захоплення носіїв заряду [218, 219]. За температур більше 50 К спостерігається класичний характер п’єзо-термоЕРС, що відповідає “сміттівській” поведінці п’єзоопору – збільшення α за розтягу. Як бачимо, деформація розтягу (рис. 5.17, криві 2 та 3) дещо підсилює цей ефект, що й приводить до зростання значення максимуму коефіцієнта термоЕРС.

5.6. Дослідження фотоелектричних властивостей НК Si та $Si_{1-x}Ge_x$

Зразки НК $Si_{1-x}Ge_x$ вирощували у закритій системі ампульним методом. Концентрація гафнію $1{,}6\cdot10^{-2}$ мг/см$^{-3}$, концентрація золота 10^{-3} мг/см^3. Зразки були *n*-типу провідності з питомим опором 0,5–12 Ом×см залежно від діаметра НК, який становив 10–80 мкм, а довжина 0,5–5 мм.

Вольт-амперні характеристики зразків були нелінійні в інтервалі температур 77–300 К. Причому, ця нелінійність збільшувалась із зменшенням температури (рис. 5.18).

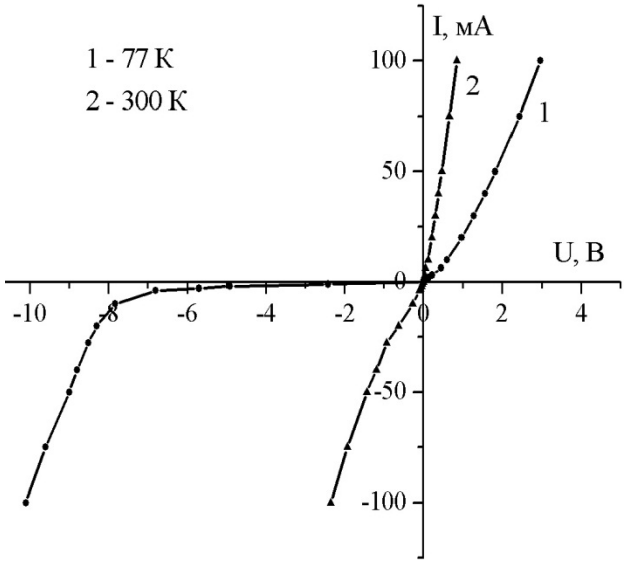


Рис. 5.18. Типова вольт-амперна характеристика зразків НК $Si_{1-x}Ge_x$

Для вимірювання фотоелектричних властивостей НК $Si_{1-x}Ge_x$ опромінювали денним світлом, після чого виявлено, що НК були фоточутливими у двох режимах – фотовольтаїчному та фоторезистивному. При цьому величина фотоЕРС кристалів діаметром 20 мкм становила 100 мВ і зменшувалась при збільшенні діаметра кристалів (від 20 до 80 мкм). Таку розмірну залежність фотоЕРС не можна пояснити квантово-розмірними ефектами, оскільки діаметри занадто великі. Тому є необхідність виявити та обґрунтувати інші причини виникнення такого ефекту.

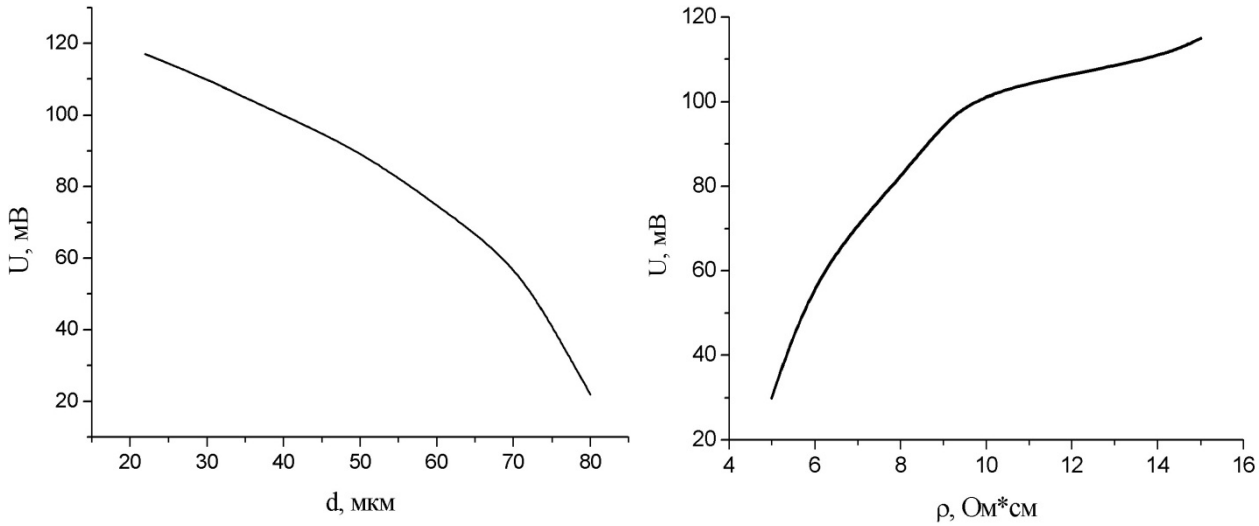


Рис. 5.19. Залежність фотоЕРС від діаметра зразків НК $Si_{1-x}Ge_x$ (а) та від питомого опору (б)

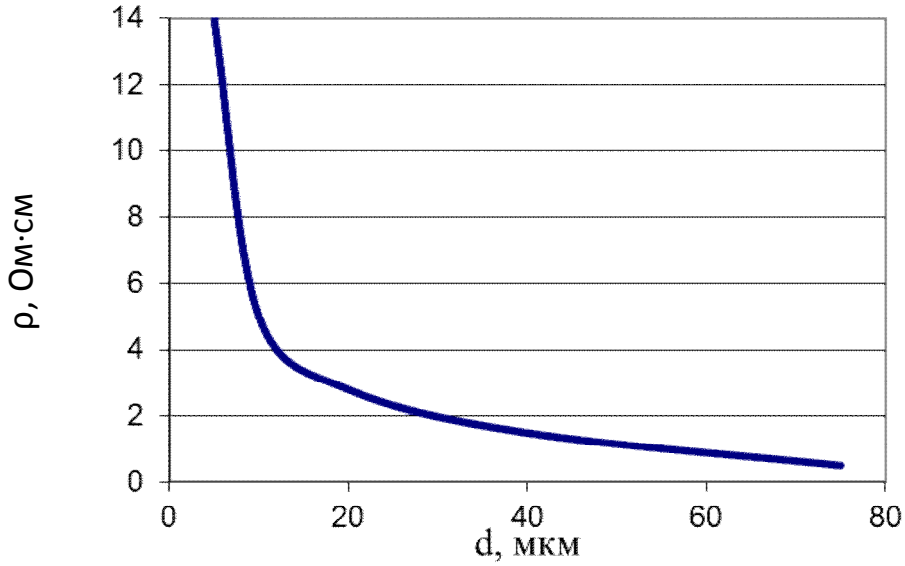


Рис. 5.20. Залежність питомого опору НК $Si_{1-x}Ge_x$ від діаметра

Крім того, з побудованої залежності фотоЕРС від питомого опору НК (рис. 5.19, б) бачимо, що зі збільшенням питомого опру кристалів фотоЕРС зростає від 30 до 115 мВ.

Порівняння отриманих результатів дозволяє пояснити розмірну залежність фотоЕРС (рис. 5.21) так: із збільшенням діаметра кристала зростає опір (рис. 5.20), а тому росте фотоЕРС.

Відомо, що фотоЕРС виникає у структурах з *p–n*-переходом або в бар'єрах Шотткі. В дослідженнях припускається, що виникнення фотоЕРС

зумовлене саме наявністю бар'єра Шотткі на контакті між НК $Si_{1-x}Ge_x$<Hf> та платиновим мікродротом. Крім того, відомо, що домішка гафнію є мілким донорним рівнем у кремнійвмісних матеріалах. Результати наших досліджень показали, що домішка гафнію обумовлює виникнення в НК $Si_{1-x}Ge_x$<Hf> провідності *n*–типу. Енергію активації домішки гафнію можна визначити із температурної залежності провідності. Для цього ми визначили залежність провідності від температури, кут нахилу прямої вказує на енергію активації, яка для гафнію близько 4 меВ.

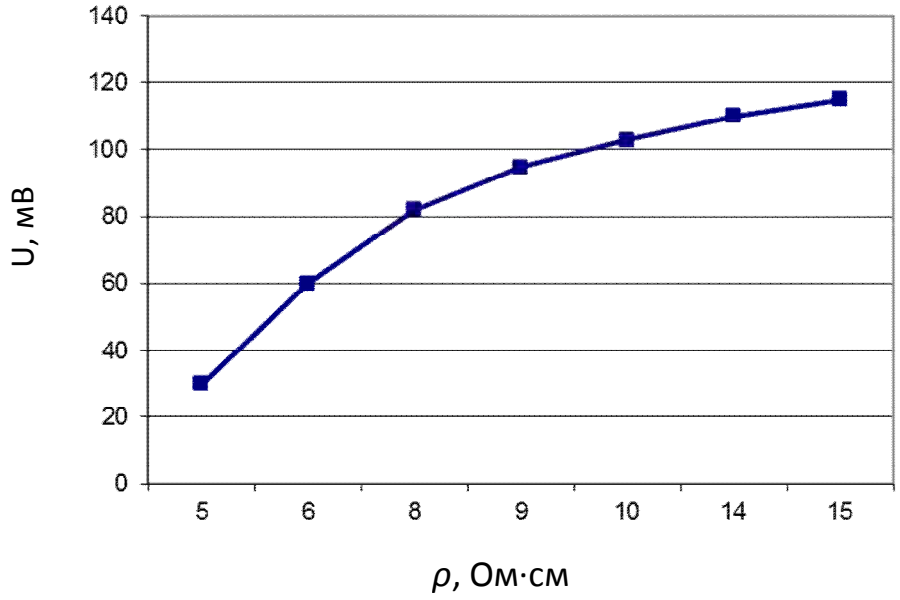


Рис. 5.21. Залежність фотоЕРС від питомого опору НК $Si_{1-x}Ge_x$

Бар'єр Шотткі виникає на контакті *n*-типу провідності напівпровідник–метал, коли фотоелектрична робота виходу з металу більша ніж з напівпровідника. У нашому випадку фотоелектрична робота виходу зразків *n*–$Si_{1-x}Ge_x$ приблизно дорівнює 4,1–5,2 меВ (залежно від кристалографічної орієнтації кристала), а для Pt 5,32 меВ. Це означає, що бар'єр Шотткі може виникнути на контактах кристала. З метою контролювання виникнення цього бар'єра знято вольт-амперні характеристики НК (рис. 5.18). Як бачимо, ВАХ НК твердого розчину *n*–$Si_{1-x}Ge_x$ мають типовий для структур з бар'єром Шотткі вигляд. Як наслідок, між кристалом та платиновим контактом виникає бар'єр, що приводить до виникнення фотоЕРС. Висота бар'єра

залежить від питомого опору кристала. Результати досліджень показали, що кристали малих діаметрів мають великі значення питомого опору, що приводить до підвищення висоти потенціального бар'єра та величини фотоЕРС.

****

Показано можливість дослідження теплопровідності ниткоподібних мікро- та нанокристалів Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ за допомогою методу 3ω, що у подальшому дало змогу провести аналіз їх термоелектричних властивостей для створення сенсорів на їх основі. Представлено результати досліджень теплопровідності НК $Si_{1-x}Ge_x$ (d=20 мкм) методом 3ω в інтервалі температур до 400 K. На основі математичних розрахунків концентрації атомів бору та рухливості носіїв заряду ниткоподібних кристалів твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ показано, що в середньому рухливість дірок НК $Si_{1-x}Ge_x$ у 1,5 рази вища порівняно з масивними зразками p–$Si_{1-x}Ge_x$. За допомогою підбору коефіцієнтів в інтегралі зіткнень розраховано значення термоЕРС, які відповідають за концентрацію носіїв заряду. Показано, що більші значення інтеграла зіткнень для НК порівняно з масивними зразками p–$Si_{1-x}Ge_x$ свідчать про зменшення розсіювання носіїв на фононах та збільшення фононного захоплення, що пов'язано з деформацією розтягом кристалічного ядра НК унаслідок несумірності параметра кристалічної решітки ядра та нанопористої оболонки кристала.

Проведені дослідження фотопровідності НК $Si_{1-x}Ge_x$ показали, що у таких кристалах спостерігається ефект виникнення фотоЕРС, причому величина ефекту зростає при зменшенні розмірів кристалів. Аналіз можливих причин виявленого ефекту дозволив пов'язати появу фотоЕРС з наявністю бар'єрів на контактах до НК малого діаметра, що добре обґрунтовувало ефект зростання величини барєру (а, відповідно, і величини фотоЕРС) при зменшенні розмірів кристалів.

Розділ 6
НИТКОПОДІБНІ КРИСТАЛИ Si ТА ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Si_{1-x}Ge_x$ В МІКРО- І НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

Наведено результати дослідження характеристик ниткоподібних кристалів Si на змінному струмі з концентрацією легуючої домішки бору в околі переходу метал–діелектрик, як чутливих елементів сенсорів деформації для широкого інтервалу температур (4,2–300 K). Проведено оцінку можливості створення на основі досліджуваних НК сенсорів деформації для різних інтервалів температур, дієздатних в екстремальних умовах експлуатації. На основі імпедансних досліджень НК Si запропоновано можливість створення напівпровідникових індуктивних та ємнісних елементів твердотільної електроніки для кріогенних температур. Використано схеми вторинної обробки сигналів для реалізації дистанційної вимірювальної системи діагностики магістральних трубопроводів на основі сенсорів деформації. Розроблено двофункційні сенсори теплових величин, сенсор вимірювання магнітного поля і температури. Запропоновано використовувати масиви нанониток Si як антивідбивні покриття фотоелектричних перетворювачів.

6.1. Характеристики ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності як чутливих елементів сенсорів деформації

Для оцінки можливості створення сенсорів деформації для заданого інтервалу температур на основі ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності з концентрацією легуючої домішки в околі переходу метал-діелектрик необхідно було провести дослідження тензометричних характеристик цих кристалів, закріплених на пружних елементах виготовлених з різних матеріалів. Пружні елементи, на яких закріплювались досліджувані ниткоподібні кристали Si, були виготовлені з міді, оскільки

даний матеріал володіє КТР відмінним від кремнію, що забезпечує створення необхідних значень деформації стиску при визначенні тензометричних характеристик НК Si.

У розділі 3 на рис.3.7 наведено температурні залежності опору на постійному струмі, на рис. 3.23 і рис. 3.24 на змінному струмі недеформованих та деформованих НК Si *p*–типу, типові для досліджуваних зразків із питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см та ρ_{300K}=0,0142 Ом×см, відповідно.

На рис. 6.1–6.2 наведено розраховані з експериментальних даних температурні залежності коефіцієнта тензочутливості (К) для цих кристалів, який визначався за формулою:

$$K = (R - R_0)/(R_0 \times \varepsilon), \qquad (6.1)$$

де R_0 –опір недеформованого (вільного) кристала, R –опір деформованого кристала, ε – одновісна деформація, яка діє на кристал.

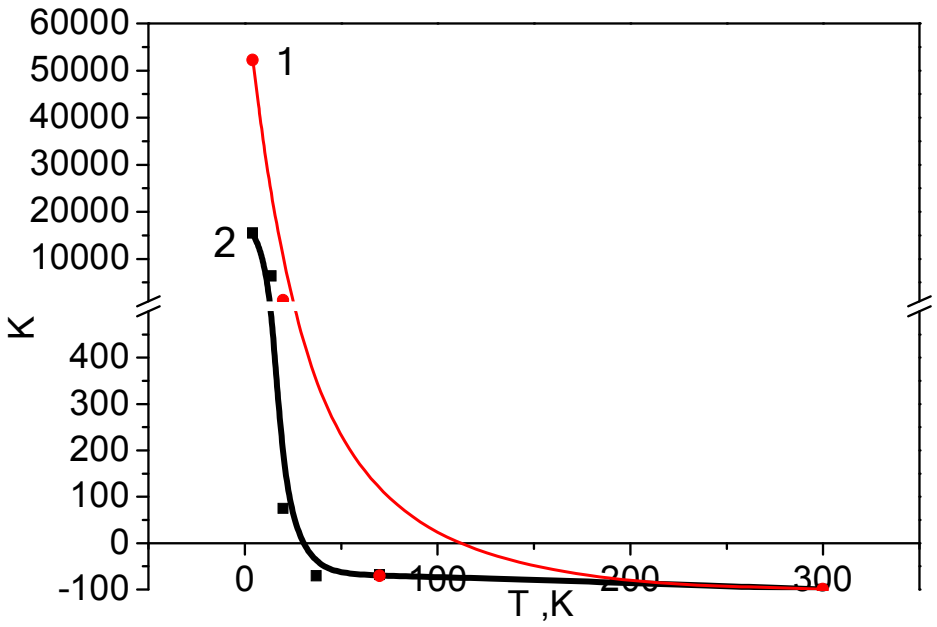


Рис. 6.1. Залежність коефіцієнта тензочутливості від температури для НК Si із питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см за результатами, розрахованими на змінному (крива 1) і постійному струмі (крива 2)

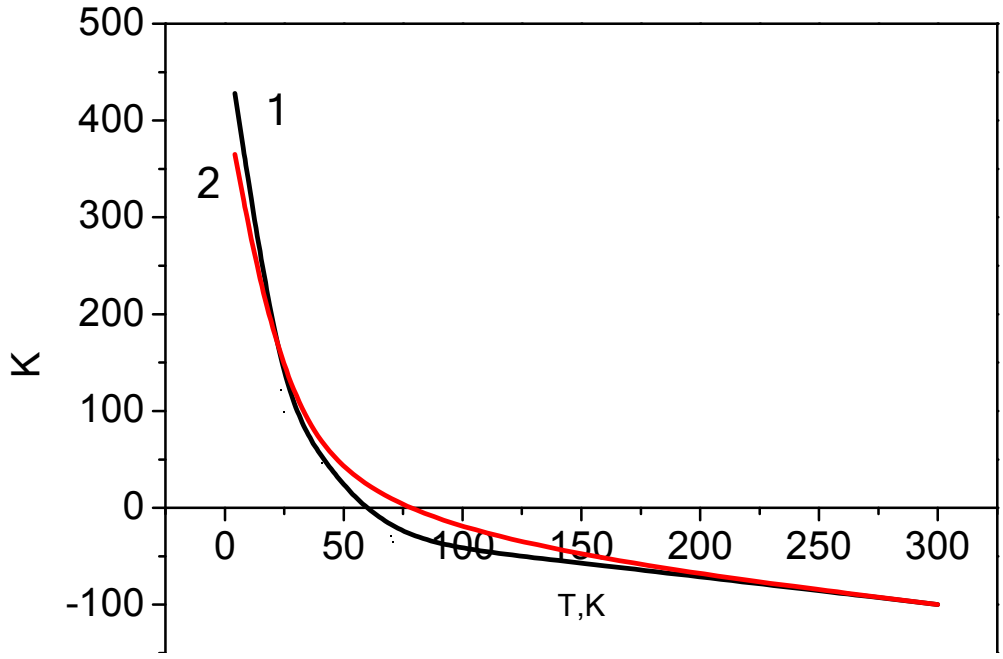


Рис. 6.2. Залежність коефіцієнта тензочутливості від температури для НК Si із питомим опором ρ_{300K}=0,0142 Ом×см см за результатами, розрахованими на змінному (крива 1) і постійному струмі (крива 2)

Як видно з рисунків, для зразків із з концентрацією легуючої домішки в околі ПМД з діелектричного боку, яким відповідають питомі опори ρ_{300K}=0,0142 Ом×см та ρ_{300K}=0,0168 Ом×см одновісна деформація ефективно впливає на опір таких ниткоподібних кристалів в області кріогенних температур. Деформація стиску (ε= -3,8×10^{-3} відн. од.) приводить до зростання опору НК Si із ρ_{300K}=0,0168 Ом×см приблизно у 277 раз, в той час як зразків із ρ_{300K}=0,0142 Ом×см всього у 3 рази за температури 4,2 K. Коефіцієнт тензочутливості для зразків із питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см в області гелієвих температур досягає гігантських значень: $K_{4.2K}\approx$–53000 на постійному струмі та $K_{4,2K}\approx$ -15500 на змінному струмі при деформації стиску (рис. 6.1). В той же час значення коефіцієнта тензочутливості для зразків із питомим опором ρ_{300K}=0,0142 Ом×см значно менше в усьому досліджуваному інтервалі температур. Такі гігантські значення коефіцієнта тензочутливості для зразків із ρ_{300K}=0,0168 Ом×см в області гелієвих температур пояснюється так званим “некласичним”

механізмом п’єзоопору, що зумовлений транспортом носіїв по локалізованих або частково локалізованих домішкових станах. Подальше збільшення питомого опору досліджуваних зразків не призводить до зростання ефективності впливу деформації на опір, а навпаки – цей ефект суттєво зменшується. Подібні залежності спостерігалися авторами у працях [142, 143].

Оскільки вимірювання проводилися на змінному струмі, тому було визначено залежності коефіцієнта тензочутливості від частоти для зразків із питомим опорами ρ_{300K}=0,0142 Ом×см та ρ_{300K}=0,0168 Ом×см, які наведені на рис. 6.3–6.4. Як видно із рис. 6.3 для НК Si із питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см спостерігається незначна частотна залежність коефіцієнта тензочутливості в області гелієвих температур, зокрема максимальне значення $K_{4,2K}\approx$ -15500 досягається при частоті струму близько 100 кГц. Із підвищенням температури при якій відбувається вимірювання залежність коефіцієнта тензочутливості від частоти струму практично не змінюється у всьому досліджуваному інтервалі частот.

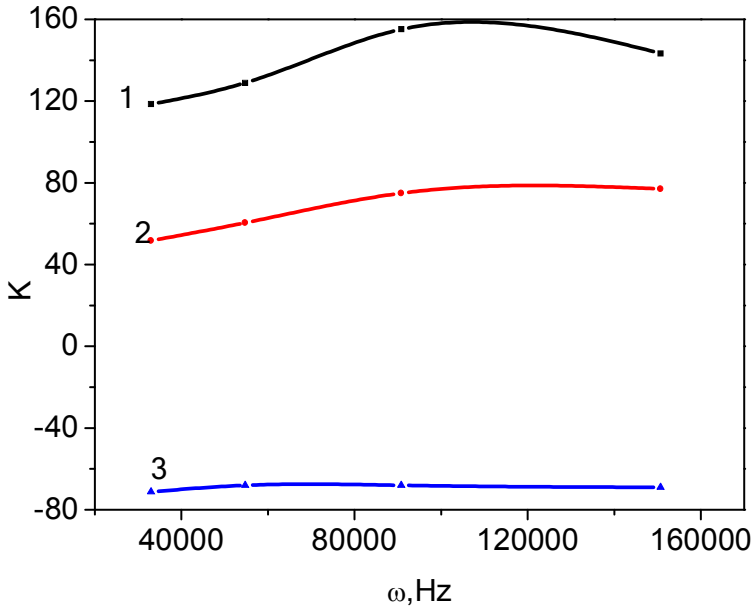


Рис. 6.3. Залежність коефіцієнта тензочутливості від частот для НК Si із питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см за різних значень температур: 1 – 4,2 К, 2 – 13 К, 3 – 29 К

Аналогічні залежності коефіцієнта тензочутливості від частоти струму спостерігаються для НК Si із питомим опором ρ_{300K}=0,0142 Ом×см, за виключенням того, що максимальне значення становить $K_{4,2K}\approx460$ і є на декілька порядків менше від вище наведеної групи зразків.

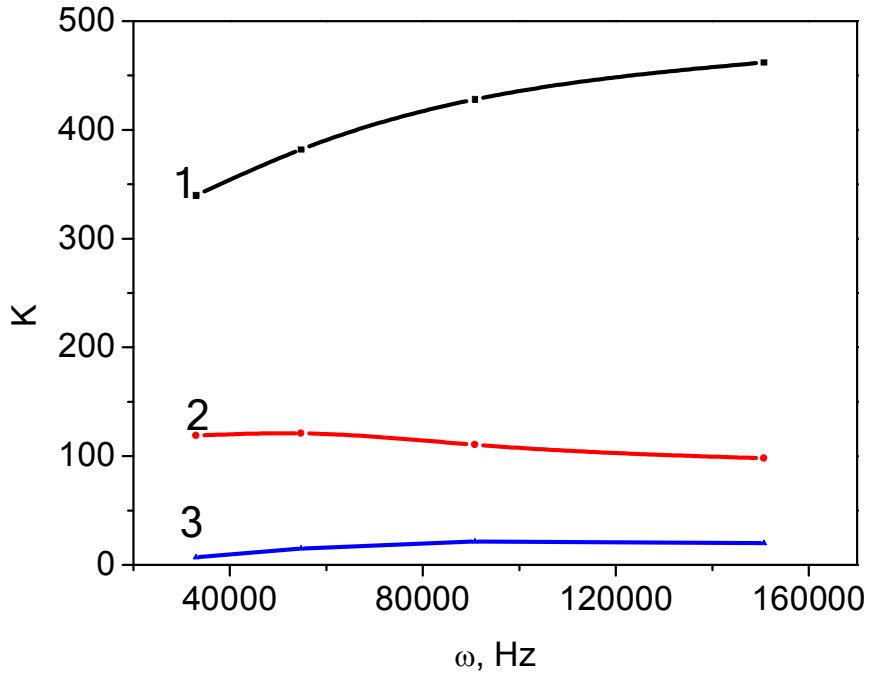


Рис. 6.4. Залежність коефіцієнта тензочутливості від частот для НК Si із питомим опором ρ_{300K}=0,0142 Ом×см за різних значень температури: 1 – 4,2 K, 2 – 13 K, 3 – 29 K

Залежності відносної зміни опору НК Si з концентрацією легуючої домішки в околі ПМД з діелектричного боку, яка відповідає питомим опорам ρ_{300K}=0,0142 Ом×см та ρ_{300K}=0,0168 Ом×см від прикладеної деформації (див. рис. 6.5–6.6) спостерігається квазілінійний характер залежностей $\Delta R(\varepsilon)/R(0)=f(\varepsilon)$, однак при кріогенних температурах починає проявлятися нелінійність, що зумовлено природою п’єзорезистивного ефекту в кремнії *p*–типу провідності.

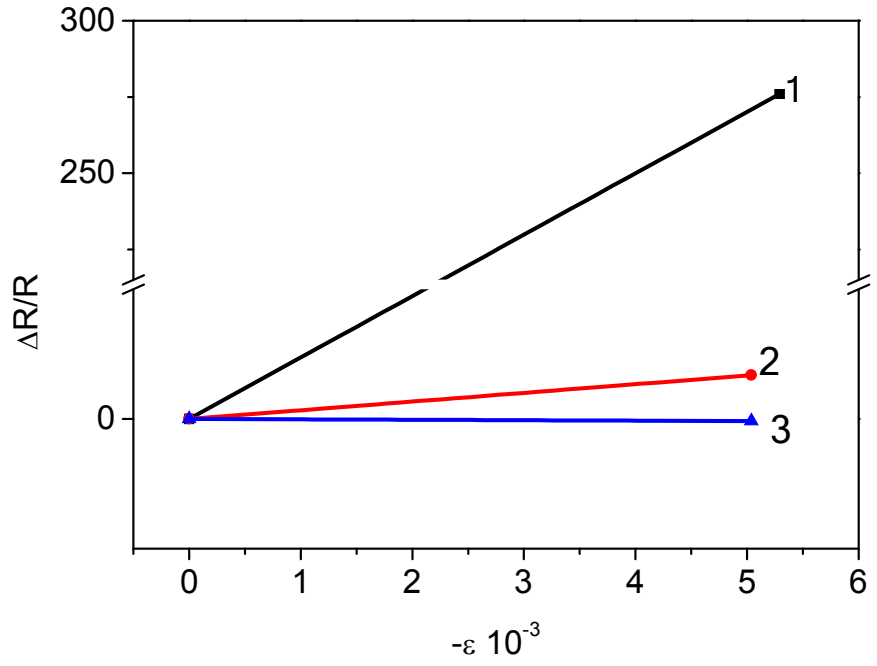


Рис.6.5. Деформаційна характеристика тензорезистора на основі НК Si з питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см за температур: 1 – 4,2 К, 2 – 20 К, 3 – 77 К

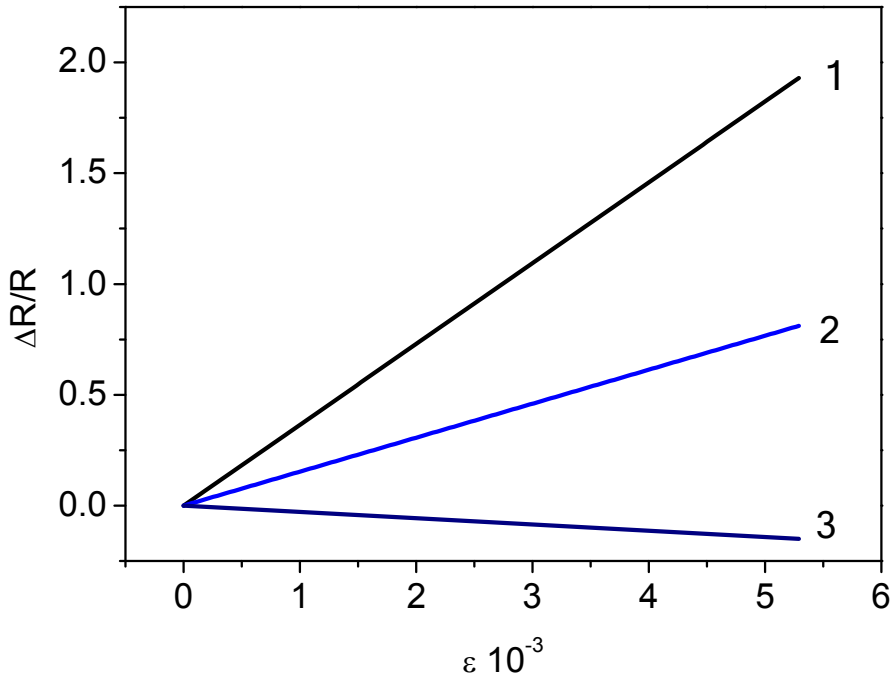


Рис. 6.6. Деформаційна характеристика тензорезистора на основі НК Si з питомим опором ρ_{300K}=0,0142 Ом×см за температур: 1 – 4,2 К, 2 – 20 К, 3 – 77 К

В інтервалі температур 77–300 К п’єзоопір НК Si з питомими опорами ρ_{300K}=0,0142 Ом×см та ρ_{300K}=0,0168 Ом×см при деформації стиску має класичний характер, а за гелієвих температур їх опір стрімко зростає при дії деформацією стиску, а їх п’єзоопір набуває некласичного характеру (рис. 6.5–6.6), що пов’язано зі зміною механізму транспорту носіїв при гелієвих температурах.

Наведені вище результати досліджень тензометричних характеристик НК Si на змінному і постійному струмах, закріплених на пружних елементах, дають можливість прогнозування високо чутливих сенсорів механічних величин на основі цих кристалів, дієздатних в широкому інтервалі температур, у т.ч. гелієвих. Використання змінного сигналу (синусоїдального або імпульсного) дає можливість придушити перешкоди від промислової мережі і термоЕРС, що виникають при контактах у різнорідних матеріалів, а також у випадках вимірювання динамічних сигналів, які змінюються у часі.

6.2. Використання сенсорів деформації на основі ниткоподібних кристалів Si *p*–типу провідності у вимірювальній системі діагностування трубопроводів

У зв'язку з інтенсивним старінням магістральних трубопровідних (МТ) систем постає питання вдосконалення методів їх технічного діагностування [220]. Більша частина відмов трубопроводів відноситься до місць інтенсивної пластичної деформації, що виникають в зонах перенапруг через технологічні дефекти, дефекти монтажу (зварювання під напругою), на ділянках інтенсивних корозійних пошкоджень і т.д [221, 222]. Динамічні і статичні навантаження, що виникають за рахунок експлуатації трубопроводу приводять до виникнення двох основних типів пошкоджень: тріщиноподібних і корозійних пошкоджень. До істотного збільшення числа пошкоджень можуть приводити періодичні випробування трубопроводів тиском, передбачених діючою нормативно-технічною документацією [223].

Нами був запропонований альтернативний підхід для діагностування трубопроводів, зокрема, змінити існуючі нормативні правила з періодичного діагностування трубопроводів при максимальному тиску на постійний моніторинг стану трубопроводів з використанням бездротової системи сенсорів на основі НК Si [224, 225].

Розглянемо режим потоку рідини в трубопроводі. Виходячи з критерію виникнення турбулентності, в потоці рідини для числа Рейнольда (Re) можна записати:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho V d}{\mu}, \tag{6.2}$$

де V – швидкість течії; d – внутрішній діаметр труби; ρ – щільність рідини; μ – динамічна в'язкість рідини. При значенні числа Рейнольда менше критичного Re<2320 рідина рухається в ламінарному режимі, при Re>2320 режим є турбулентним. Зокрема, для діаметра труби 820 мм, по якій тече нафта з показником кінематичної в'язкості, що лежить в діапазоні ν=12–25 сСт, критична швидкість потоку при переході до турбулентності складе порядку $(4–8)\times10^{-2}$ м/с. Насправді швидкість транспорту нафти в магістральному трубопроводі в кілька разів перевищує критичне значення переходу до турбулентності і становить 1–3 м/с і вище.

Інший механізм виникнення пульсацій внутрішнього тиску в трубопроводі за даними відноситься до дії нестаціонарних режимів в потоці рідини. Такі режими течії продукту спостерігаються при запусках і зупинках трубопроводу, включення або відключення агрегатів, повному або частковому закриттю клапанів, перемиканні резервуарів, скиданні або підкачуванню продукту, інших технологічних операціях, вироблених при транспортуванні продукту. В результаті перерахованих операцій будь-яка зміна швидкості потоку супроводжується виникненням хвиль підвищення тиску. На рис. 6.7 представлено відповідну схему, де розглянуто приклад течії нафти з густиною ρ_0, швидкістю V в трубі довжиною L початковою площею перерізу ω_0. Проілюструвати цю схему можна співвідношенням

Жуковського, згідно якого [226]:

$$\Delta p = \frac{p_0}{\Delta V\, c}, \tag{6.3}$$

де Δp – приріст тиску в трубопроводі при русі ударної хвилі, ΔV –зміна швидкості потоку рідини, $c=\Delta l/\Delta t$, де Δl – ділянка труби, в якій за час Δt рідина зупинилася, а тиск і діаметр труби збільшилися.

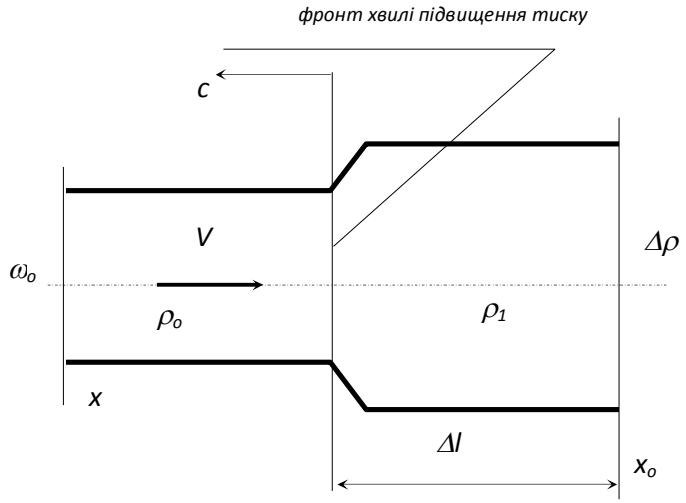


Рис. 6.7. Схема руху фронту хвилі підвищення тиску в трубопроводах

Звідси величина c в (6.3) визначає собою швидкість поширення ударних хвиль збурення в трубопроводі з пружними параметрами рідини і труби. У нашому випадку справедливе співвідношення для жорсткого трубопроводу, в якому швидкість ударної хвилі дорівнює:

$$c = (\frac{K}{\rho})^{1/2}, \tag{6.4}$$

де K – модуль пружності матеріалу трубопроводу, ρ – густина рідини у хвилі підвищеного тиску.

Звідси випливає, що будь-яка примусова зміна швидкості течії в трубі викликає пропорційну зміну тиску в потоці рідини. Так для сталевого трубопроводу швидкість поширення хвиль тиску може досягати 1000 м/с, а зміна швидкості течії на 1 м/с викликає зміну тиску в трубі на 0,9 МПа. При цьому хвилі тиску можуть поширюватися на значні відстані, поступово

затухаючи за рахунок дисипації механічної енергії. Відповідна зміна поверхневої деформації і створює відповідні навантаження, які можна виразити через рівняння балансу маси в збуреній ділянці труби:

$$\frac{\Delta V}{c} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0} + \frac{\Delta \omega}{\omega_0}. \tag{6.5}$$

Далі з умови рівноваги тиску в трубі і кільцевих напружень, що виникають в металі стінок труби, виходить наступна залежність для відносного збільшення перерізу трубопроводу при проходженні ударної хвилі:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega_0} = \frac{d_0 \Delta p}{E \delta}, \tag{6.6}$$

де d_0 – початковий внутрішній діаметр труби, E – модуль Юнга матеріалу труби, δ – товщина стінки трубопроводу.

Виходячи з представленого співвідношення (6.6) можна експериментально виміряти відносне збільшення перерізу трубопроводу $\Delta\omega/\omega_0$ запропонованим сенсором деформації і використовуючи (6.3) отримаємо зміну швидкості, за якою можна оцінити число Рейнольда, яке в свою чергу дозволить уникати пульсацій в трубопроводі, що дозволить підвищити ресурс їхнього використання. Поряд з цим використовуючи комплекс сенсорів деформації з певним інтервалом до 40 м розміщення на трубопроводі, можна оцінити зміну об’єму прокачування за формулою (6.3) і таким чином паралельно виявляти в разі необхідності втрати при порушенні цілісності трубопроводів. Навіть за відсутності пульсацій викликаних технічними режимами роботи трубопроводу, вони можуть виникати внаслідок втрати герметичності мережі, що дозволяє сигналізувати про втрати, однак система із декількох сенсорів дозволяє визначати їх локалізацію для спрощення пошуку несправностей, що в умовах поточної експлуатації (режим моніторингу) в магістрального нафтопродуктопроводу необхідно враховувати при попередньому діагностуванні.

Для діагностування відповідних ділянок магістральних трубопроводів

на наявність пульсацій було розроблено автономну бездротову вимірювальну систему [5, 227, 228]. Одним із складових елементів такої вимірювальної системи є сенсор деформації на основі ниткоподібних кристалів кремнію, загальний вигляд якого зображено на рис. 6.8.

Рис. 6.8 Зовнішній вигляд сенсора деформації на основі кремнієвого ниткоподібного кристалу

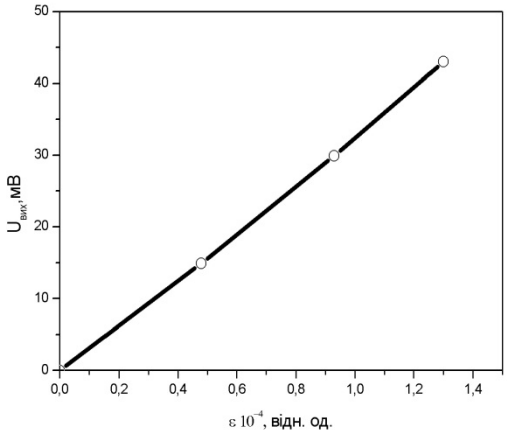


Рис. 6.9. Залежність вихідного сигналу сенсора від деформації за температури T=300 K

Для опрацювання отриманого сигналу із датчиків та приведення до відповідного значення з метою визначення наявності пульсацій в трубопроводі використовуючи чисельні залежності (6.5 та 6.6) було обрано мікроконтролер Atmega8, оскільки ATmega8 забезпечує наступні функціональні можливості: 8 кілобайт пам'яті програм, 512 байт пам'яті даних, 1 кілобайт оперативної пам'яті, 23 загальнодоступних ліній вводу/виводу, шести-канальний 10-ти розрядний АЦП.

Завдяки широкій периферії, яка вбудована в даний мікропроцесор програмним шляхом можна здійснювати підсилення вхідного сигналу, який надходить із моста Уітстона, котрий є первинним перетворювачем системи. У якості сенсора температури, яка діє на тензоперетворювач, використовується схема “міст у мості” (рис.6.10). Робочий міст слугує одним із плечей зовнішнього мосту, сигнал якого подається на інший канал

мікроконтролера і виконує роль температурної корекції основного. деформаційного датчика. Блок-схема даної вимірювальної системи діагностики магістральних трубопроводів наведено на рис.6.10.

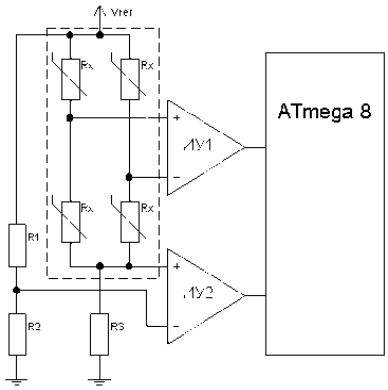


Рис. 6.10 Блок-схема вимірювальної системи діагностики магістральних трубопроводів

Рис. 6.11. Фотографія вимірювальної системи діагностики магістральних трубопроводів

Моніторинг ділянок трубопроводів здійснюється за допомогою GSM-мережі, по якій сигнал за допомогою мобільного зв’язку передається на сервер для подальшої обробки. Система дозволяє здійснювати зворотний зв'язок для передачі запиту на датчики. Низька собівартість і доступність GSM телефонів і мікроконтролерів з розробленим програмним забезпеченням робить вимірювальну систему компактною і економічно зручною.

Розроблена вимірювальна система (рис.6.11) було апробована в магістральному трубопроводі [224–228]. Набір тензорезисторів розміщений вздовж трубопроводу в підозрілих місцях (як правило, в місці зварювання). Впродовж двох годин моніторинг стану трубопроводу здійснюється відправлення даних на сервер.

Отже, використовуючи унікальні характеристики розроблених сенсорів запропоновано інтелектуальну вимірювальну систему, яка дозволяє

дистанційно проводити попередню діагностику магістральних трубопроводів за допомогою GSM мережі, використовуючи мобільний зв'язок , передавати виміряний сигнал на персональний комп’ютер користувача. Розроблена система завдяки тензорезистивним сенсорам на основі ниткоподібних кристалів кремнію забезпечує високу чутливість, компактність та мобільність. Низька вартість мобільних телефонів та мікроконтролерів з відповідним програмним забезпеченням дозволяє ефективно використати енергоресурс системи.

6.3. Створення напівпровідникових реактивних елементів на соснові ниткоподібних кристалів

6.3.1. Створення індуктивних елементів на основі ниткоподібних кристалів Si p–типу провідності

Створення напівпровідникових індуктивних елементів відноситься до області радіоелектроніки (напівпровідникової електроніки) і може бути використано в планарній технології виготовлення напівпровідникових аналогів котушок індуктивності, як елементів мікросхем, які виготовляються в одному технологічному процесі.

На сьогодні відомі індуктивні елементи на основі p-n переходів з тонкою базою, яка містить незбурені глибокі домішкові рівні, які описані в роботах [229, 230]. Однак, такі напівпровідникові індуктивні елементи мають складність технологічної багатошарової реалізації, що вимагає більших економічних затрат, відсутність відомостей про роботу за гелієвих температур, а також макро – геометричні розміри, що понижує їх функціональність.

Тому створення напівпровідникових індуктивних елементів, в яких за рахунок нових конструктивних елементів розшириться як область застосування так і температурний інтервал роботи є актуальним. Як вказують наші дослідження [150, 151], це досягається тим, що напівпровідниковий

індуктивний елемент у вигляді монокристалу кремнію, на поверхні якого формується нанопориста оболонка в процесі росту, забезпечує необхідні властивості.

Використання монокристалу кремнію ниткоподібної форми дозволяє в єдиному технологічному процесі хімічного парового осадження сформувати на поверхні нанопористу оболонку, що своєю чергою дає можливість зменшити геометричні розміри напівпровідникового індуктивного елементу до діаметру 20 мкм і довжиною 1000 мкм. Формування нанопористої оболонки із заданою концентрацією легуючої домішки забезпечить працездатність при температурі рідкого гелію та незалежність параметрів напівпровідникового індуктивного елемента від температури зі збереженням достатньо високого значення добротності, що розширить область застосування і температурний діапазон роботи .

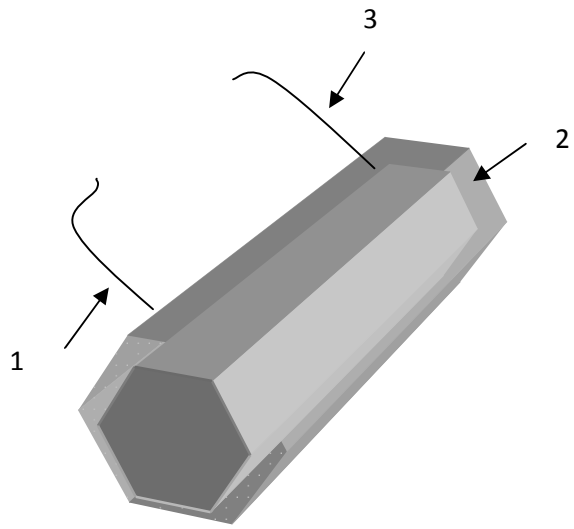


Рис. 6.12. Схематичне зображення ниткоподібного кристалу кремнію: 1– монокристал кремнію у вигляді ниткоподібної форми, 2 – нанопориста оболонка, 3 – омічні контакти

На рис. 6.13 наведено залежності реактивної складової опору від частоти в температурному інтервалі 4,2–300 K досліджуваного напівпровідникового індуктивного елемента.

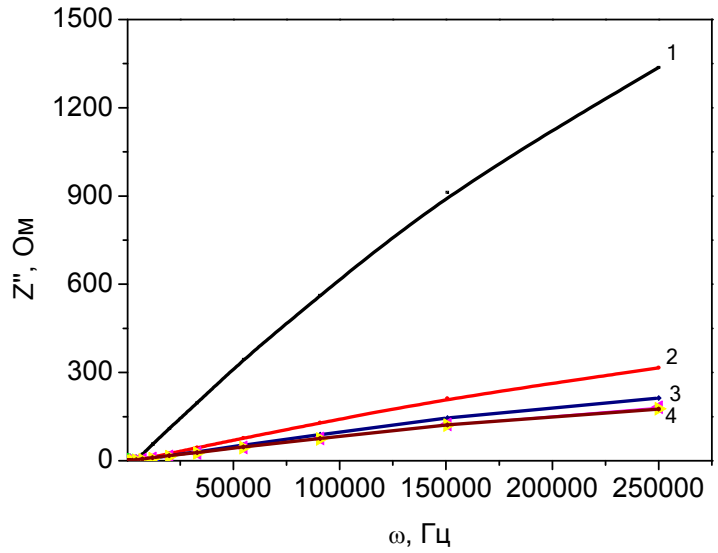


Рис. 6.13. Залежність реактивного опору НК Si від частоти струму в температурному інтервалі 1 – 4,2 К, 2 – 20 К, 3 – 60 К, 4 – 300 К

На рис. 6.14 наведено залежності зміни добротності від частоти при температурі рідкого гелію на основі монокристалу кремнію у вигляді ниткоподібного кристалу з концентрацією бору 1×10^{19} см$^{-3}$.

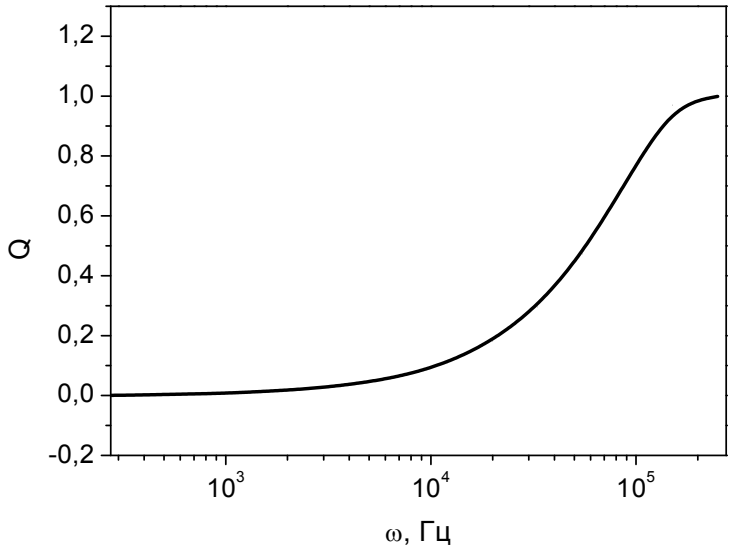


Рис. 6.14. Залежність добротності НК Si від частоти за Т=4,2 К

Напівпровідниковий індуктивний елемент містить монокристал кремнію виконаний ниткоподібною формою 1, геометричні розміри якого можуть бути, наприклад діаметр 20 мкм і довжина 1000 мкм, а на поверхні монокристалу кремнію сформовано нанопористу оболонку з омічними контактами, при чому нанопориста оболонка 2 може мати товщину, порядку 10 нм з концентрацією легуючої домішки, наприклад 1×10^{19} см$^{-3}$. Омічні

контакти 3 до ниткоподібного кристалу кремнію формуються методом імпульсного зварювання.

Напівпровідниковий індуктивний елемент працює наступним чином. При пропусканні змінного струму з певною частотою через омічні контакти, відбувається перенесення носіїв заряду через нанопористу оболонку. Під час росту в єдиному технологічному процесі забезпечено значно вищий рівень легування провідної ділянки, що забезпечує більшу провідність ніж у монокристалі кремнію. Рівень легування провідної ділянки забезпечує працездатність елементу при температурі рідкого гелію із добротністю, залежність якої від частоти струму зображено на рис. 6.13. Завдяки своїй структурі нанопориста оболонка (рис. 6.12) з пастковими центрами дозволяє забезпечити затримку носіїв заряду, що спричинює зсув фази між струмом і напругою та викликає реактивний опір індуктивного характеру, частотна залежність якого наведена на (рис. 6.13), а характеристики у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Характеристики напівпровідникових індуктивних елементів

Виробник	Максимальна індуктивність, мГн	Добротність Q	Температурний інтервал роботи, K	Макс. струм, μA	Діапазон робочих частот, кГц
НК Si, ρ_{300K},Ом×см 0,0168	0,9	1,5	4,2–300	1	100
НК Si, ρ_{300K},Ом×см 0,0142	0,7	1,3	4,2–300	1	100
Coilcraft	100	1,0	230–420	12,5	100
Panasonic	470	0,8	230–420	12,5	100
Toko	3300	1,1	230–420	27,2	100

Порівнюючи характеристики отриманих індуктивних елементів на основі НК Si з планарними елементами індуктивності світових виробників табл. 6.1 вказує на те, що останні мають ряд обмежень, зокрема температурний діапазон дієздатності, високі значення робочих струмів, високочастотну область добротності, що обмежує їх застосування в задачах, які ставить сьогодення.

Отже, використання для виготовлення напівпровідникового індуктивного елемента монокристалів кремнію у вигляді ниткоподібної форми на поверхні, якого в процесі вирощування формується нанопориста оболонка, яка завдяки своїй структурі з пастковими центрами дозволяє забезпечити затримку носіїв заряду, що спричинює зсув фази між струмом і напругою і сприяє реактивний опір індуктивного характеру. Така особливість прояву реактивного опору дозволяє створити реактивні елементи твердотільної електроніки на основі НК Si [231].

6.3.2. Створення ємнісних елементів на основі ниткоподібних кристалів Si p–типу провідності

Проведені нами дослідження імпедансу НК Si в околі переходу ПМД показали, що для зразків із концентрацією легуючої домішки з діелектричного боку за гелієвих температур спостерігається імпеданс ємнісного характеру рис. 6.15. Як зазначалось в розділі 3 ємнісний характер імпедансу зумовлений процесами перезарядки в домішковій підсистемі. Виявлена особливість НК Si дозволяє спрогнозувати можливість використання кристалів кремнію в якості ємнісних елементів за низьких температур. Із підвищенням температури відбувається зменшення значення реактивної складової опору НК Si (рис. 6.15). В цьому разі зменшення реактивного опору, супроводжується зменшенням відстані на яку відбувається стрибки носіїв заряду. Якщо розглядати носій заряду і домішку, якій він належить, як елементарний плоский конденсатор, то зростання температури сприяє зменшенню відстані між домішками по яких може

переміщатися носій заряду, як наслідок сприяє зростанню еквівалентної ємності рис. 6.16.

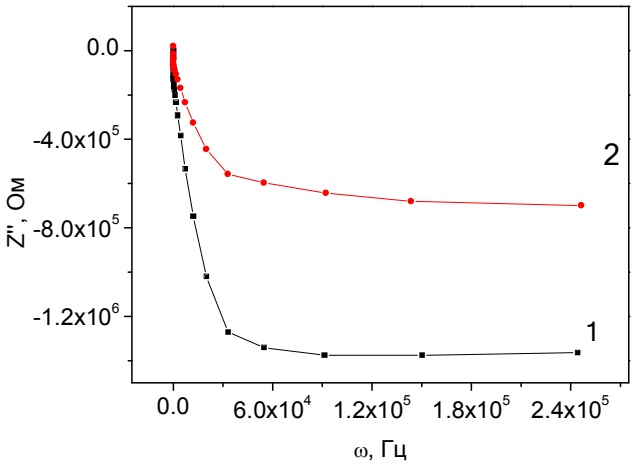


Рис. 6.15. Залежність реактивного опору НК Si від частоти з питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см для температур: 1 – 4,2K, 2 – 10 K

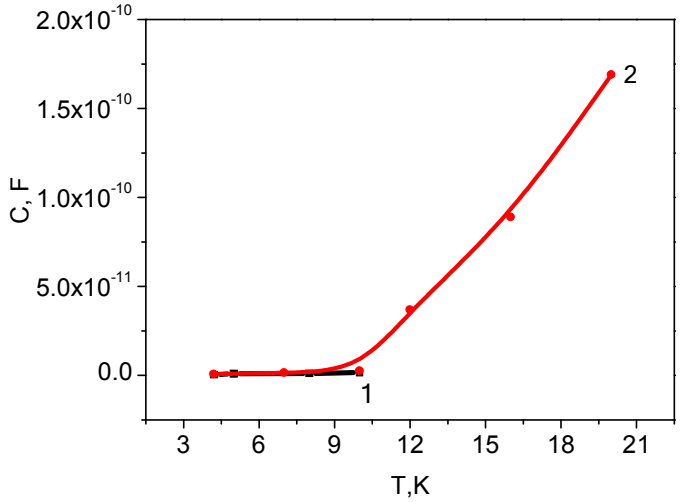


Рис. 6.16. Температурна залежність еквівалентної ємності НК Si (ρ_{300}=0,0168 Ом×см) від температури для вільного (1) і деформованого (2)

Отже, регулюючи концентрацію легуючої домішки можна змінювати як температурний інтервал, в якому проявляється ємнісний імпеданс, так і значення відстані між домішками для задання необхідної ємності [105, 106]. Проте дану особливість зміни ємності можна проводити не тільки на етапі виготовлення елементів, але і в процесі експлуатація, задаючи необхідні рівні деформації, зокрема деформація, яка задається підкладкою для НК Si з

ρ_{300K}=0,0168 Ом×см, що дозволяє розширити інтервал температур в якому спостерігається ємнісний імпеданс рис. 6.16.

Добротність даного ємнісного елемента на основі НК Si з питомим опором ρ_{300K}=0,0168 Ом×см представлена на рис. 6.17. Як видно з рисунка, добротність даного ємнісного елемента є не значною, проте діапазон температур в якому працює зразок має вагоме значення і враховуючи, що такі дослідження на змінному струмі за низьких температур знаходяться на стадії розвитку, можна вважати їх достатньо перспективними.

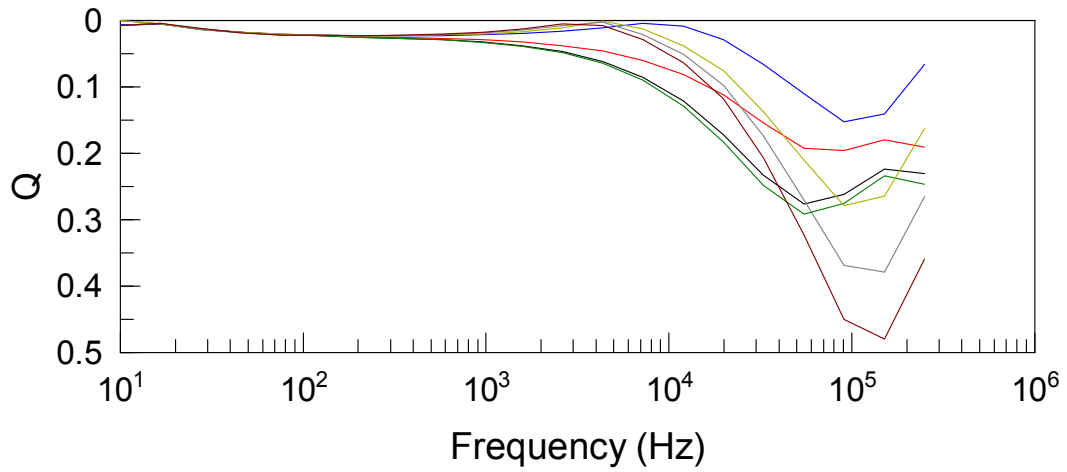


Рис. 6.17. Добротність НК Si з питомим опором 0,0168 Ом×см

Традиційні конденсатори від таких відомих світових виробників як Kemet, Epcos, Murata характеризуються все можливими необхідними параметрами це і широкий спектр значення ємності від пФ до Ф, і високим коефіцієнтом добротності, проте мають суттєве обмеження температурного інтервалу від -50 до +125 ºС і з геометричними розмірами 6,1×1,2 мм.

Напівпровідникові ємнісні елементи на основі НК кремнію працюють за температури рідкого гелію, хоча значення ємності порядку декілька пФ, проте її величину можна змінювати прикладаючи деформацію, що дає можливість прогнозувати для покращення їхніх характеристик в подальших дослідженнях. Характеристики ємнісних елементів на основі НК Si наведені у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2

Характеристики напівпровідникового ємнісного елементу на основі НК Si за температур 20 К

Модель котушки індуктивності		Ємність, пФ	Добротність Q	Макс. опір постійному струму, кОм	Струм, μА	Діапазон частот, кГц
–	НК Si 0,0168	1	0,5	5	100	0,01–250
Деформація		3,5	0,9	10		
–	НК Si 0,0142	74,4	0,47	5	100	0,01–250
Деформація		446	0,86	10	10	0,01–250

Отже, проведені дослідження на змінному струмі в області кріогенних температур дозволили запропонувати використання традиційних НК кремнію в новій для них області електроніки.

6.4. Створення сенсорів теплових величин на основі нанокристалів

6.4.1. Сенсори теплових величин на основі ниткоподібних кристалів

Сучасний розвиток науки і техніки висуває на перший план проблему створення мініатюрних високочутливих сенсорів фізичних величин, дієздатних в широкому інтервалі температур за впливу магнітних полів, деформування тощо. Так, у цьому відношенні широкого застосування набули НК Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$, які використовують як чутливі елементи сенсорів деформації, магнітного поля, а також теплових величин, зокрема температури з терморезистивним або термоелектричним принципом дії. Перевагою таких сенсорів є широкий інтервал вимірюваних температур,

висока чутливість, різноманітність варіантів конструктивного виконання, мініатюрність і технологічність. Відомо, що найпростіший сенсор температури являє собою напівпровідниковий терморезистор, виготовлений, наприклад, у вигляді стержня з двома омічними контактами на кінцях. Чутливість терморезистора визначається його температурним коефіцієнтом опору (ТКО), що показує відносну зміну величини опору за зміни температури на один градус. Так, автори [232] показали можливість використання як чутливих елементів НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ з питомим опором (0,03–0,6 Ом×см) для виготовлення кріогенних термометрів, температурний коефіцієнт опору (ТКО) яких сягає 7%/K. Більш низькоомні НК мають невисокі значення ТКО $(4–6)\cdot10^{-2}$ %/K. При цьому перевагою таких термометрів є їх мала інерційність ($\tau \sim 10^{-2}–10^{-3}$ с), висока стабільність, можливість роботи в магнітних полях, проста та дешева технологія виготовлення. Основний недолік – складність у забезпеченні ідентичності характеристик, з чим пов’язана взаємозамінність термометрів.

Сьогодні на ринку досить широко представлено різноманітні резистивні сенсори теплових величин. Наприклад, терморезистивні сенсори температури ТА2 Pt100, які вимірюють температуру в інтервалі -50 – +200 °С з точністю ±1 %. Робочий температурний інтервал резистивних сенсорів температури ПС-05 російської фірми ТД-Термо складає -60 – +200 °С, а його ТКО становить 0,2–0,3 %/K [233]. Своєю чергою компанія Texas Instruments пропонує інтегральні сенсори температури з напівпровідниковим термочутливим елементом для інтервалу температур -40 – +125 °С. Точність вимірювання моделей TMP102 та TMP275 становить ±0,5 °С, а моделі TMP300 – до ±2 °С [234]. Наступними представниками сенсорів теплових величин є сенсори температури фірми Analog Devices, зокрема моделі AD592 [235], параметри яких наступні: робочий інтервал температур -25 – +105 °С, точність вимірювання температури 0,5 °С, коефіцієнт перетворення 1 мкА/К, номінальний струм при 25 °С ~ 300 мкА, максимальна похибка ±1 %, інтервал робочих напруг 4–30 В. Цифровий сенсор температури LM92 фірми

National Semiconductor призначений для інтервалу температур -55 – +150 °С і вимірює температуру з розкидом ±0,33 °С та дискретністю 0,0625 °С [234].

а) *б)*

Рис. 6.18. Сенсори температури компанії Honeywell серії TD [236]

Напівпровідникові датчики температури компанії Honeywell мають лінійний вихід, що дає низку переваг. По-перше, вихід можна легко відрегулювати для отримання визначеної вихідної напруги за деякого температурного рівня. По-друге, лінійний вихід зручно використовувати для інтерфейсного підключення до систем збору даних або програмованих контролерів. Датчики серії TD володіють малим часом відгуку та високою точністю ±0,7 °С за 20 °С. Крім того, датчики взаємозамінні без додаткових налаштувань. Датчики забезпечують чутливість 8 В/°С при лінійному вихідному сигналі. Чутливим елементом є кремнієвий кристал 0,04х0,05” з тонкоплівковою резистивною структурою, який підданий лазерній обробці для забезпечення номінального опору 2 кОм при кімнатній температурі 20 °С з точністю ±0,7 °С. Максимальна похибка у повному інтервалі температур (-40 – +150 °С) складає ±2,5 °С. На рис. 6.18 показано типові датчики в алюмінієвому TD4A (а) та пластиковому корпусі TD5A (б) [236].

Ще одними широко представленими на світовому ринку серійними сенсорами температури на основі кремінь є моделі DT-470 американської фірми Lake Shore Cryotronics, Inc (рис. 6.19). Особливостями цих сенсорів є широкий інтервал робочих температур (1,4–500 К) та висока точність. Типову характеристику чутливості у всьому температурному інтервалі

представлено на рис. 6.20. Однак, для таких діодних датчиків робочий струм складає 10 мкА, що створює незручність їх практичного використання за кріогенних температур, оскільки унаслідок ефекту саморозігріву датчика робочим струмом знижується точність вимірювання температури. Ще одним недоліком таких датчиків є те, що їх можна використовувати у магнітних полях до 5 Тл лише за темпеарутри, вищої ніж 60 K [237].

Рис. 6.19. Сенсори температури компанії Lake Shore Cryotronics, Inc [237]

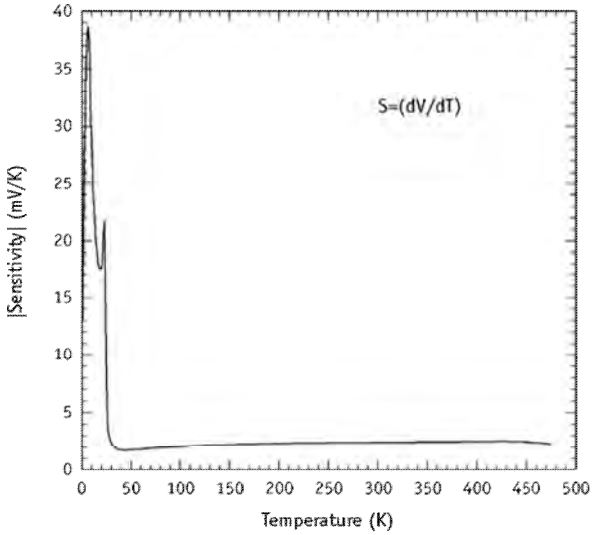


Рис. 6.20. Типова залежність чутливості від температури сенсорів DT-400 компанії Lake Shore Cryotronics, Inc [237]

У працях [5, 7, 128, 238] показано, що леговані НК Si та твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ можна використовувати для створення багатофункційних сенсорів фізичних величин, дієздатних в розширеному інтевалі температур (4,2–300 K) та магнітних полях до 14 Тл. Зокрема, відомо, що в НК твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ за низьких температур спостерігається значний магнетоопір [128], що перспективно з погляду використання таких НК як чутливих елементів сенсорів магнітного поля. А завдяки певним схемотехнічним

рішенням, навіть на основі одного НК як чутливого елемента, можна виділити декілька фізичних величин і тим самим досягнути розширення функціональних можливостей сенсорів. Сьогодні найвищу магніточутливість має сплав InSb-NiSb. На його основі серійно виготовляють магніторезистори, типу СМ1-1, СМ4-1, робочий інтервал температур яких становить (-60 – +85)°С, номінальний опір порядку 47 Ом, а магніторезистивне відношення у полі з індукцією 0,5 Тл складає 3,0–3,3 [239]. Компанія Honeywell пропонує широкий асортимент магніторезистивних датчиків, які характеризуються високою чутливістю, наприклад у моделях HMC1051ZL [58] чутливість сягає 1,0 мв/Гаусс, а напруга живлення 1,8–20 В. Датчики серії KMZ компанії NXP Semiconductors працюють в інтервалі -40 – +160 °С, відносна похибка вимірювань 0,6 % [240].

Незважаючи на високу чутливість представлених на ринку сенсорів, важливим є оптимізація їх параметрів та розширення робочих інтервалів температур для роботи у сильних магнітних полях.

6.4.2 Використання ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ для створення сенсора температури та різниці температур

Завдяки малим розмірам і масі, досконалості структури об’ємних і поверхневих шарів, що забезпечує добре відтворення вимірюваних параметрів, для створення сенсорів температури ефективно використовують НК Si та твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ [48, 129]. Зокрема у праці [232] йдеться про термометр на основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ для інтервалу температур (173–373) К та сенсори температури для інтервалу (200–430) К, а також наводиться приклад сенсора температури на основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ для локального вимірювання температури у важкодоступних місцях різноманітних пристроїв. Сенсор призначений для роботи в інтервалі температур 293–393 К з точністю 0,5 К та стабільністю 0,1 К, при цьому опір кристала за кімнатної температури становить 0,5–1 кОм, інерційність – 0,1–0,3 с, нелінійність характеристик

сенсора – менше 2 %. Такі прилади дієздатні тільки в обмежених інтервалах підвищених температур і мають порівняно низьку чутливість (відзначимо, що для високоточних приладів до напівпровідникових термометрів ставиться вимога точності вимірювання температури порядку $\pm 10^{-3}$ K, тоді як для приладів масового використання – ±0,1 K).

На основі результатів проведених досліджень створено сенсор одночасного вимірювання температури та різниці температур для кріогенного інтервалу температур. Подібний сенсор запропоновано у [196], де як чутливий елемент використовували НК $Si_{1-x}Ge_x$ з вмістом ґерманію x=0,05 і ρ_{300K}=0,02 Ом×см, діаметр кристалів 40 мкм, а довжина – до 15 мм. За умови деформації стиску такі кристали забезпечували найкращі параметри як терморезистивної вітки чутливого елемента, так і термоелектричної. У [196] показано, що запропонований сенсор може вимірювати абсолютну температуру з точністю 0,2 K, а різниці температур – з точністю 0,1 K. Інерційність сенсора становила не більше 60 мс. Дослідження термоелектричних параметрів чутливого елемента показали, що його термоелектрична добротність невисока порівняно з відомими термоелектриками, однак є незмінною в робочому інтервалі температур сенсора на його основі. Температурна залежність коефіцієнта Зеєбека сенсора, а також його терморезистивні характеристики мало чутливі до впливу сильних магнітних полів, що дало можливість використати деформовані стиском НК твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ з вмістом ґерманію 5 % (ат.) у сенсорах для вимірювання кріогенних температур, працездатних в умовах впливу сильних магнітних полів.

На відміну від праці [196] тут запропоновано як чутливі елементи сенсорів використовувати НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ з питомим опором ρ_{300K}=0,02 Ом×см та діаметром 20 мкм, які дозволяють підвищити точність вимірювання різниці температур унаслідок підвищення значення коефіцієнта термоЕРС, що випливає з розмірної залежності (рис. 6.21).

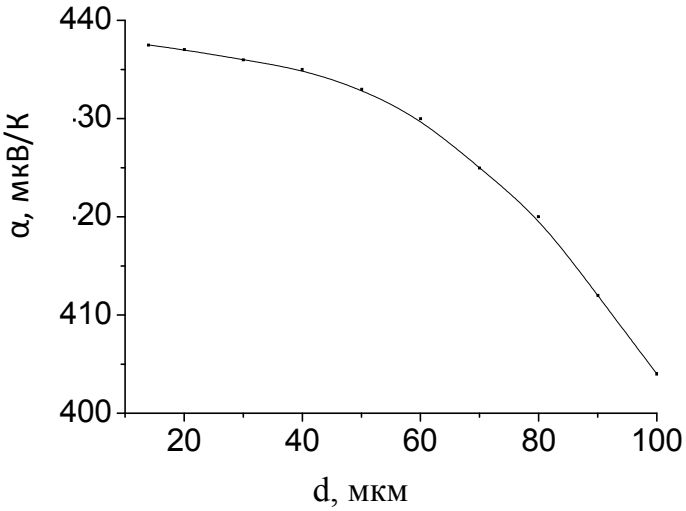


Рис. 6.21. Залежність коефіцієнта термоЕРС від діаметра НК

Також вдосконалено корпусну конструкцію, яка дозволяє коректно вимірювати температуру поверхонь (рис. 6.22).

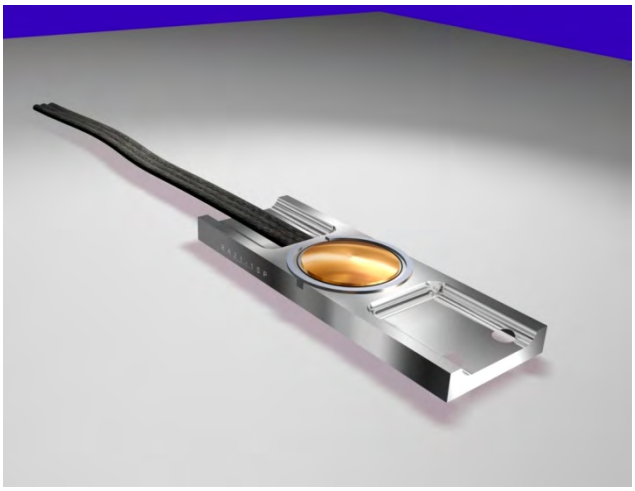


Рис. 6.22. Фотографія макета сенсора температури та різниці температур на основі НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ (d=20 мкм)

Принцип роботи запропонованого сенсора полягає в наступному Чутливий елемент розміщують у температурному полі так, що один гарячий кінець кристала перебуває за температури T_1, а інший кінець (холодний) має температуру навколишнього середовища T_2. Між двома кінцями кристала виникає різниця температур ΔT. Між контактами 1–2 вимірюють опір терморезистивної вітки кристала і за термометричними характеристиками визначають абсолютну температуру гарячого кінця T_1 в інтервалі 4,2–77 К.

Оскільки між контактами 2 і 3 відстань дуже мала (близько 200 мкм), то температуру T_1 НК в околі контакту 3 можна вважати рівною температурі гарячого кінця T_1. Між контактами 3 і 4 вимірюють термоЕРС, значення якої за відомим коефіцієнтом Зеєбека α дозволяє визначити різницю температур між гарячим і холодним кінцями кристала. Різниця температур визначається як відношення термоЕРС до коефіцієнта Зеєбека:

$$\Delta T = \frac{E}{\alpha}. \tag{6.7}$$

Оскільки довжина терморезистивної вітки не перевищує 500 мкм, а діаметр кристала близько 20 мкм, то запропонований сенсор можна використовувати як термозонд для дослідження розподілу температури на поверхні матеріалів. Додатковими перевагами описаних чутливих елементів сенсорів теплових величин на основі НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ є їх мініатюрність, простота виконання та низька собівартість.

Для практичного використання створений сенсор температури не зовсім зручний внаслідок необхідності вручну визначати температури по терморезистивних та термоелектричних залежностях та під’єднувати додаткові вимірювальні прилади. Щоб уникнути цих складних технічних моментів, розроблено електричну схему вторинного перетворювача (рис. 6.23), який дозволяє виводити на дисплей значення абсолютної температури та різниці температур. У цій схемі ОА1 – диференційний підсилювач для формування сигналу термоЕРС U_x; ОА2 – логарифмічний підсилювач; ОА3 – суматор; ADC – аналогово-цифровий перетворювач, LCD1 та LCD2 – рідинно-кристалові індикатори. Для спрощення на схемі не показано драйвери рідинно-кристалових індикаторів та деякі додаткові вузли. Розроблена схема придатна у випадку, коли функція $\ln R_{12}$ терморезистивної вітки сенсора пропорційна абсолютній температурі.

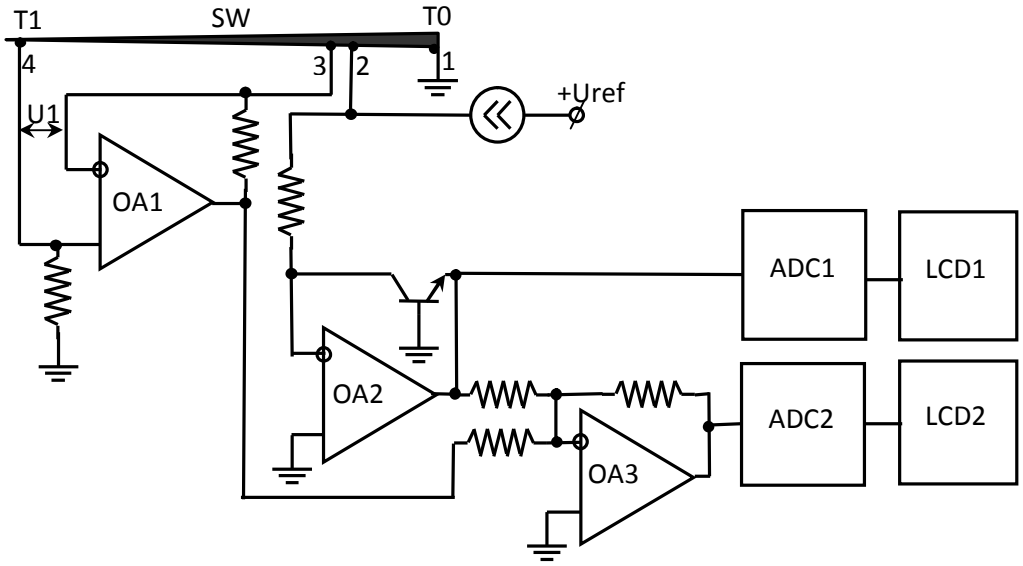


Рис. 6.23. Спрощена електрична схема вторинного перетворювача сенсора температури

Принцип дії схеми такий. Через терморезистивну вітку (контакти 1–2) кристала SW пропускають струм, який створює спад напруги (термоЕРС) між контактами 3 та 4. Підсилювач ОА1 формує термоЕРС U_x, наведену на кристалі. Значення напруги на терморезистивній вітці, пропорційне R_{12}, перетворюється за допомогою логарифмічного підсилювача ОА2. Для одержання сигналу, пропорційного різниці температур, одержані сигнали подаються на суматор ОА3. Далі результуючі сигнали подаються на вхід аналогово-цифрових перетворювачів ADC1 та ADC2 і у цифровому вигляді представляються на рідинно-кристалових індикаторах LCD1 та LCD2, які відображають температуру T_1 та різницю температур $T_1–T_0$.

Для покращення характеристик перетворення вихідного сигналу сенсора розроблено схему вторинного перетворювача з мікропроцесорним опрацюванням сигналу (рис. 6.24).

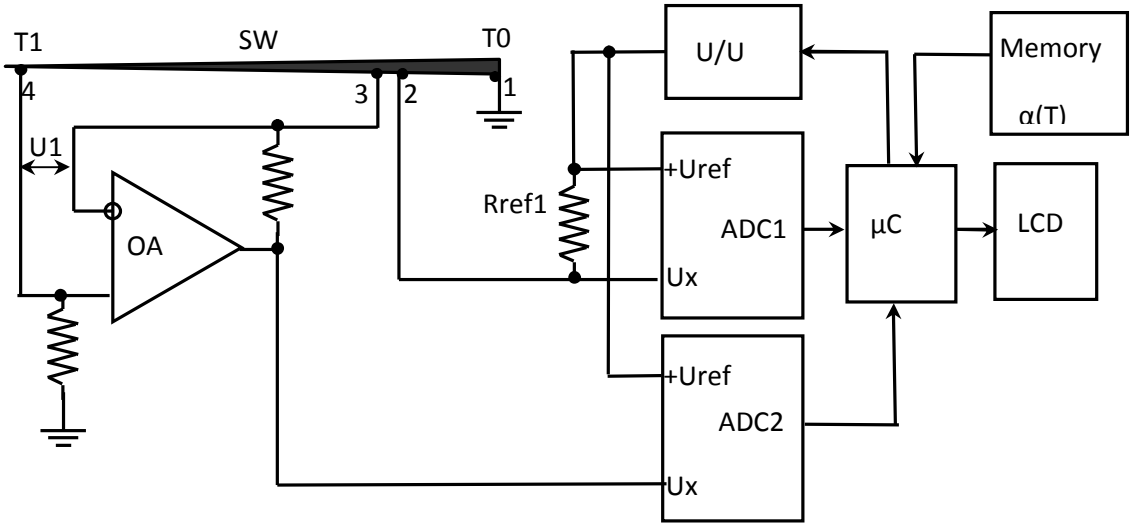


Рис.6.24. Вторинний перетворювач з мікропроцесорним опрацюванням вихідного сигналу

У цій схемі використовують мікроконтролер μC, який обробляє сигнали, знятий з кристала та формує імпульси еталонної напруги. Використання мікроконтролера дозволяє не використовувати додаткового підсилювача ОА2, який формував сигнал терморезистивної вітки кристала. У схемі також застосовують запам'ятовуючий пристрій Read Only Memory (ROM), де зберігаються таблиці з градуювальними характеристиками сенсора $\alpha(T)$ і $\ln R_{12}(T)$. Мікроконтролер розраховує значення температур T_1 і T_2, використовуючи залежності $\alpha(T)$ та $\ln R_{12}(T)$, і передає їх на рідинно-кристаловий індикатор LCD.

Крім цього, використання мікроконтролера дозволяє забезпечити проведення додаткових обчислювальних та сервісних функцій, а саме – цифрову фільтрацію та усереднення сигналу сенсора, передачу інформації на персональний комп'ютер та ін.

У таблиці 6.3 представлено порівняння характеристик існуючих серійних сенсорів температури з пропонованими сенсорами теплових величин на основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ [196]. Відзначимо, що напівпровідникових сенсорів з термоелектричним принципом дії, тим більше на основі $Si_{1-x}Ge_x$, в

серійному виробництві сьогодні практично не існує. Скороченнями позначено такі принципи роботи сенсорів: ТР – терморезистивний; ТО – термометр опору; ТЕ – термоелектричний.

Таблиця 6.3

Порівняння характеристик існуючих серійних сенсорів температури з пропонованими сенсорами теплових величин на основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ [196]

Модель	**Honeywell TD5A**	**NXP TY82/221**	**National Semiconductor LM135**	**НУ "ЛП" Сенсор температури**
Матеріал	Si	Si	Si	Si-Ge
Принцип роботи	ТР	ТР	ТР	ТР+ТЕ
Інтервал вимірюваних температур, ^oC	-40…+150°C	-55…150°C	-55…+150 °C	-253…-153 ^oC
Точність	±1^oC	±1,27^oC	±2 ^oC	±0,1 ^oC
Температурна чутливість	8 Ом/^oC	8 Ом/^oC	10 Ом/^oC	104 Ом/^oC 0,47мВ/^oC
Інерційність, с	11	1	0,05	0,01

Бачимо, що запропонований нами сенсор (останній стовпець) теплових величин на основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ є цілком конкурентоздатними з сенсорами серійного виробництва відомих фірм, причому за значеннями інерційності, точності та чутливості не поступається серійним.

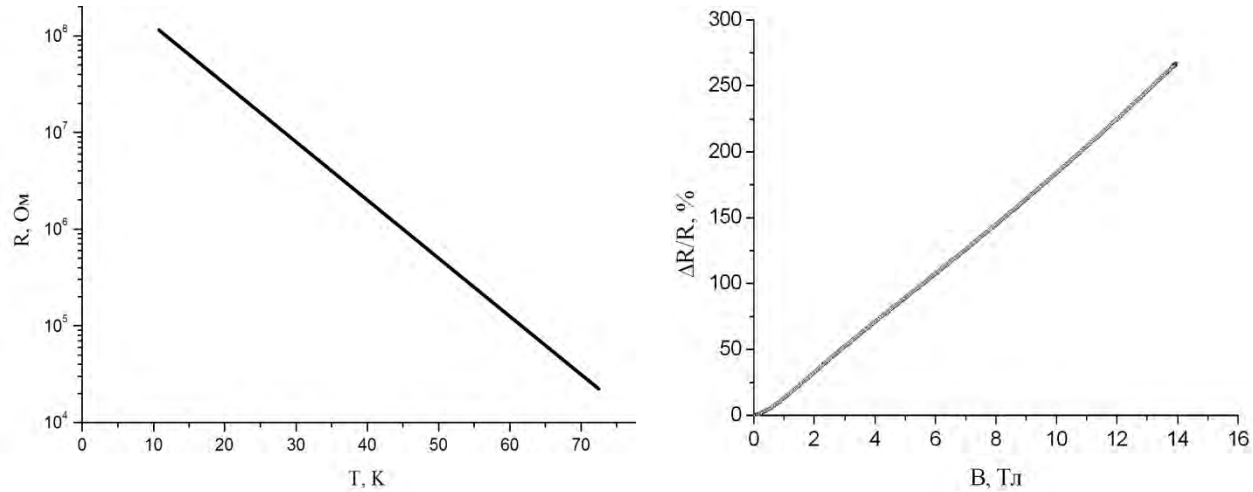
6.4.3. Використання ниткоподібних мікро- та нанокристалів для створення сенсорів магнітного поля і температури

Як показали результати наших досліджень, температурна залежність опору НК $Si_{1-x}Ge_x$ (ρ_{300K}=0,02 Ом×см, d=200 нм) лінійна в інтервалі 4,2–77 K,

а магнетоопір становить 250 %, тобто опір кристала є функцією двох змінних (у нашому випадку індукції магнітного поля і температури):

$$R = f(T, B) \tag{6.8}$$

Тому запроповано сенсор для одночасного вимірювання індукції магнітного поля і температури. Такий сенсор складається з двох однакових чутливих елементів, розміщених перпендикулярно один до одного [241]. Один чутливий елемент встановлюється вздовж ліній індукції вимірюваного магнітного поля, а інший – перпендикулярно. Таким чином, перший чутливий елемент вимірює тільки температуру і нечутливий до магнітного поля, оскільки його поздовжній магнетоопір практично рівний нулю, а другий – чутливий до температури та магнітного поля. Градуювальну характеристику терморезистивної та магнітної складової вітки чутливих елементів сенсора показано на рис. 6.25.



а) *б)*

Рис. 6.25. Градуювальні характеристики терморезистивної (а) та магнітної (б) складової віток чутливих елементів сенсора магнітного поля і температури

Чутливість сенсора до магнітного поля 20%/Тл за температури 4,2 K, що дозволяє вимірювати індукцію магнітного поля з точністю 5 мТл. Незважаючи на те, що на цей час для вимірювання слабких магнітних полів використовують датчики Холла або серійні магніторезистори, наприклад,

типу СМ4-1, та все ж для сильних магнітних полів і низьких температур запропоновані сенсори можуть знайти широке застосування.

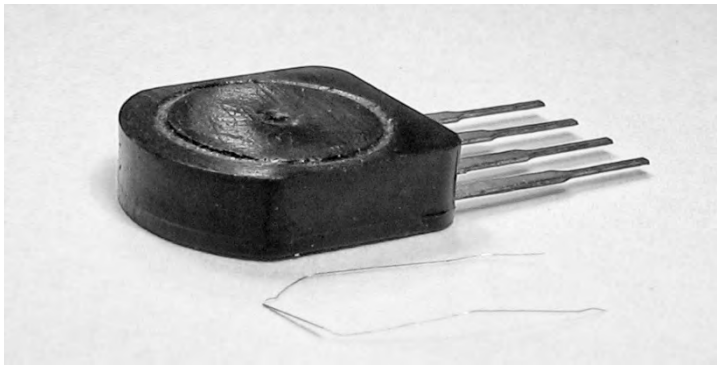


Рис. 6.26. Сенсор магнітного поля та температури

Таблиця 6.4

Параметри сенсора магнітного поля і температури	
Інтервал робочих температур	4,2–77 K
Точність вимірювання температури	0,1 K
Точність вимірювання індукції магнітного поля	5 мТл

Таке конструктивное рішення сенсора потребує температурної корекції вихідного сигналу. Для цього розроблено системну плату та програмне забезпечення для її роботи на основі мікроконтролерів Atmega-88/168. Мікроконтролер зберігає у flash-пам’яті поправкові коефіцієнти та здійснює первинне опрацювання сигналу сенсора. Цей модуль також має додаткові аналогові входи меншої розрядності (10 біт) для контролю стану системи, наприклад напруги живлення.

Температурна корекція сигналів сенсора здійснюється так: мікроконтролер, отримавши значення від чутливого елемента, вибирає з пам’яті програм, наприклад значення відносної зміни опору для цього діапазону та за отриманим значенням обчислюється значення індукції магнітного поля.

Аналогові сигнали від сенсора перетворюються в цифровий вигляд за допомогою сигма-дельта аналогово-цифрового перетворювача (АЦП), що годяться для перетворення малих сигналів з високою роздільною здатністю. Використання сигма-дельта АЦП із вбудованим інструментальним підсилювачем дає змогу перетворити вихідний сигнал сенсора в 16–18 розрядів АЦП вільних від шумів, з частотою $f\approx$ 4,7 Гц. При використанні двох таких мікросхем в одному адаптері отримуємо п’ять вимірювальних каналів для вимірювання індукції магнітного поля та один канал для вимірювання температури. Такі АЦП мають вбудований інструментальний підсилювач з програмованим коефіцієнтом підсилення (4-128), що дозволяє отримати необхідний рівень вихідного сигналу

Сьогодні у промислових мережевих технологіях все частіше використовується інтерфейс локальних комп’ютерних мереж. Це зумовлено не лише великим вибором обладнання, вартість якого постійно знижується, але й тим, що лідерами ринку прикладаються значні зусилля для перетворення інтерфейсу локальних комп’ютерних мереж в технологію передачі даних в реальному масштабі часу. Для цього служить протокол IEEE 1588 (протокол реального часу), що дозволяє синхронізувати територіально розподілені пристрої із субмікросекундною точністю. Схема передбачає передавати вимірюваний сигнал з сенсорів по локальній комп’ютерній мережі.

6.5. Використання нанокристалів у фотоелектричних перетворювачах

Хоча більшість комерційних сонячних елементів (СЕ) виробляють із кремнію, проте він має порівняно низький коефіцієнт абсорбції у більшій частині видимого спектра та ближньої ІЧ-ділянці [242]. Оскільки основна частина сонячного світла знаходиться саме в цій ділянці спектра, кремнієві сонячні елементи повинні бути товстими, для того щоб зібрати більшу

частину падаючих фотонів. Приміром, кремнієва пластина повинна бути від декількох мікрометрів до міліметрів завтовшки для поглинання 90 % падаючого світла в діапазоні 700–1100 нм [243]. Звичайні сонячні елементи сьогодні створені на основі *p*–*n*-переходів, де електростатичний потенціал на поверхні є рушійною силою поділу зарядів. Ефективність збирання носіїв заряду, що утворюються на заданій відстані від переходу, залежить від довжини вільного пробігу неосновних носіїв заряду в *n*- та *p*-квазінейтральних ділянках. Довжина дифузії неосновних носіїв заряду обмежена різними механізмами рекомбінації в кристалічній решітці кремнію і пов'язаними з ними часом релаксації. Для мінімізації рекомбінації, і, отже, оптимізації ефективності захоплення, СЕ варто створювати з високочистого монокристалічного кремнію з великою довжиною дифузії неосновних носіїв заряду. Хоча практичне застосування таких пристроїв обмежено через високу вартість виробництва й очищення такого матеріалу, а також збирання самого пристрою.

Запропоноване рішення цієї проблеми зводиться до наближення утворених носіїв заряду до ділянки *p*–*n*-переходу. Пристрої, які поглинають фотони та збирають заряди уздовж ортогонального напрямку, задовольняють цим умовам. СЕ на гетеропереходах вирішують цю проблему, поєднуючи тонкі *p*- та *n*-шари, упаковані вертикально [244]. Хоча схожі пристрої теоретично мають ефективність близьку до одиниці і мало дефектні, та процес виробництва охоплює кілька етапів нанесення тонких плівок, що може перешкоджати їх широкому впровадженню. Така проблема може також бути вирішена створенням *p*–*n*-переходів перпендикулярно до поверхні підкладки, на зразок послідовності кремнієвих блоків, утворених з ділянок ядра і оболонки іншої полярності носіїв заряду [245]. Носії заряду, генеровані в такій структурі, можуть бути витягнуті з обох квазінейтральних областей шляхом з'єднання окремо субстрату з ядром і верхньої поверхні з оболонкою. Хоча синтетичні методи на кшталт VLS-CVD дозволяють отримувати такі структури, їх необхідний розмір необов'язково повинен бути нанометрового

діапазону [245]. Оптимальний діаметр таких блоків повинен бути близько двох довжин дифузії неосновних носіїв заряду, що становить сотні нанометрів або навіть кілька мікрометрів, навіть за великої концентрації носіїв заряду (10^{18} $см^{-3}$) [246]. Вирощені „знизу вгору” кремнієві НД, які можуть містити велику кількість центрів захоплення металевими домішками, мають дифузійні довжини неосновних носіїв заряду до кількох мікрометрів [246]. Нанорозмірні НК ефективні за умови, коли довжина дифузії неосновних носіїв заряду різко зменшується, як у разі з сильно дефектним кремнієм.

Одним із вирішальних критеріїв ефективності СЕ, чи фотоелектричних перетворювачів, є критичний параметр вироблення енергії – вартість одного Вт потужності. Навіть відносно неефективні СЕ можуть бути практичними, якщо їх вартість досить низька. Вартість кремнію і обробка підкладки становить 10–50 % загальної вартості СЕ [247, 248], а більша частина ціни пов'язана з процесами очищення, оскільки металургійний кремній у 50 разів дешевший очищеного. Відповідно ціна одного Вт потужності звичайних СЕ може істотно впасти, якщо пристрої будуть з якомога меншою кількістю домішок [249].

Ефективність перетворення енергії сонячного елемента виражається формулою: $\eta = (FF|\, j_{SC}|V_{OC})/P_{in}$, де FF – коефіцієнт заповнення, j_{SC} – густина струму на ланці короткого замикання (V=0), V_{OC} – ЕРС розімкнутого кола (I=0), P_{in} – енергія падаючого світла. Основна причина втрати ефективності через дефекти кристалічної решітки кремнію – збільшення струму рекомбінації унаслідок рекомбінації неосновних носіїв заряду на центрах захоплення. Такі втрати можуть сягати 25 % і більше від загальної ефективності СЕ, залежно від енергії домішкових донорних або акцепторних центрів [250]. З [251] відомо, що струм рекомбінації можна записати у вигляді: $I_{rec} \sim (L_n \cdot L_p)^{-1}$, де $L_{n/p}$ – довжина дифузії неосновних носіїв для n- та p-носіїв заряду, $L_{n/p} \sim (N_t)^{-1/2}$, де N_t – густина центрів захоплення носіїв заряду. Фотогальванічні пристрої, створені з наноструктурованого “брудного”

кремнію будуть мати низку переваг завдяки меншій довжині пробігу неосновних носіїв заряду.

Деякі дослідники при вивченні кремнієвих СЕ на основі НД звертають увагу головним чином на таку особливість як більше поглинання світла порівняно з іншими структурами. За вертикальної геометрії світло розсіюється ефективно, особливо на малих довжинах хвиль, і залежно від розмірності НД можуть поглинати більше світла, ніж порівняльної ширини кристалічна плівка [249]. Ці результати випливають з низки досліджень, де *p*–*n*-переходи лежать нижче поверхні кремнієвої пластини, на якій міститься масив [252, 253]. Такі елементи поводять себе як звичайні монокристалічні сонячні елементи на *p*–*n*-переході, тільки з більшим коефіцієнтом поглинання падаючого світла. Такі ФЕП не досягають такої ефективності як звичайні з низки причин. По-перше, СЕ, створені в лабораторіях методом дифузійного легування зазвичай невисокої якості, що негативно позначається на величині V_{OC} [253]. По-друге, відбувається виділення заряду через нанодроти і зменшення значення j_{SC} внаслідок більшого послідовного опору нанодротин та їх контактів. Останній ефект особливо виражений в нанодротах, вирощених за механізмом ПРК [252]. Унаслідок цього їх ефективність на рівні 0,1 % або менше. Леговані магнієм нанодроти GaN, вирощені на кремнієвій підкладці, мають аналогічні антивідбивні властивості і вихід по енергії близько 3 % [254]. Ці СЕ також володіють великими внутрішніми полями, які збільшують значення напруги V_{OC} до 0,95 В. Такі дослідження перспективні з погляду виробництва фотогальванічних пристроїв на основі матеріалів з несумірними кристалічними решітками, оскільки нанодроти можуть витримувати більшу напругу, ніж тонкі плівки [255–258]. З іншого боку, кремнієві НД у вигляді радіальних гетероструктур завдяки оптимальній структурі можуть ефективно накопичувати заряд. Такі структури отримують методом кристалізації за механізмом ПРК і методом хімічного травлення масивів кремнієвих нанодротин. В обох методах першим етапом є процес отримання НД, після чого відбувається нанесення

узгоджених полікристалічних тонких плівок кремнію.

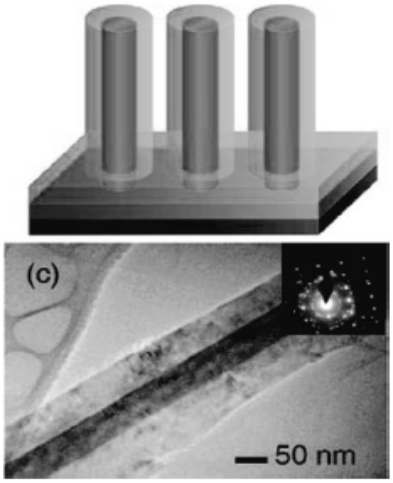


Рис. 6.27. Схематичне зображення масиву НД у вигляді радіальних гетеро-структур та ТЕМ однієї нанодротини [258]

Ґарнетт з колегами отримав такі радіальні *p–n*-переходи (рис. 6.27) на масиві нанодротів, синтезованих методом селективного травлення водним розчином [258], які мають ефективність близько 0,5 %. Низька ефективність пов'язана частково з рекомбінаційними втратами на поверхнях розділу (зі зменшенням V_{OC} і *FF*), що підтверджується наявністю значного темнового струму, а також частково великим послідовним опором у полікристалічній оболонці (зменшення j_{SC}) [258]. У праці [257] автори синтезували схожі нанодроти з *p–n* та *p–i–n* радіальними гетероструктурами за механізмом росту ПРК з наступним нанесенням тонких плівок. Вони також охарактеризували фотогальванічний відгук окремих нанодротин (рис. 6.28).

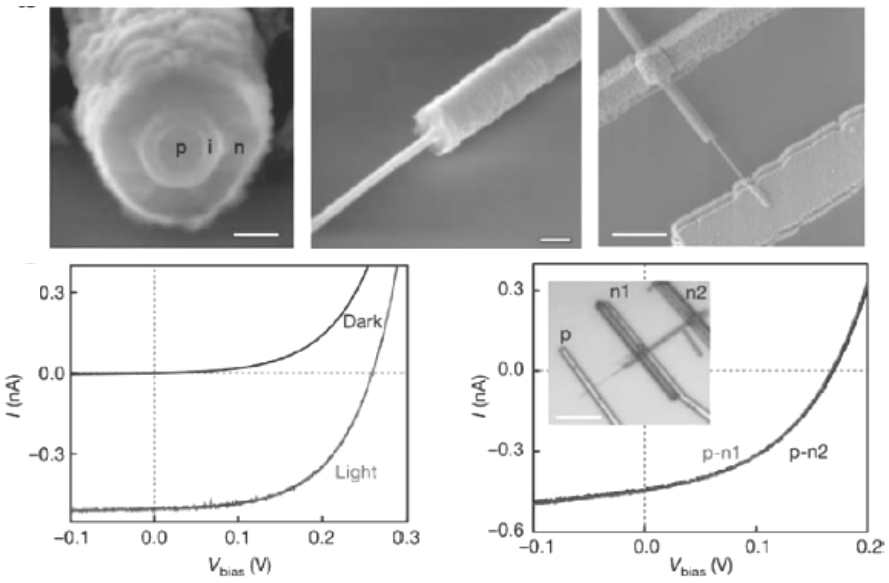


Рис. 6.28. Схематичне зображення та вихідні характеристики фотоелектричного приладу на основі окремої нанодротини [257]

Хоча значення ЕРС розімкнутого кола V_{OC} і густини струму на ланці короткого замикання j_{SC} не наводилися в літературі, та виходячи з чинника ідеальності і напруги пробою зрозуміло, що *p–i–n* гетероструктури містять більш надійні переходи. За значенням ЕРС розімкнутого кола V_{OC} цей пристрій близький до масивів радіальних *p–n*-нанониток Ґарнетта, проте значення j_{SC} у цьому разі в 4–5 разів більше, можливо внаслідок значно меншого опору полікристалічної оболонки. Розрахована ефективність пристроїв була на рівні 2,3–3,4 %.

6.5.1. Використання масивів ниткоподібних нанокристалів Si для створення антивідбивного покриття фотоелектричних перетворювачів

Вимогами до високоефективних сонячних елементів альтернативної енергетики є наступні: висока ефективність роботи, технологічна простота та низька вартість виготовлення, достатня деградаційних стійкість. Сучасні фотоелектричні перетворювачі відповідають цим вимогам, але не повною мірою залишаються високорентабельними у промисловому використанні. Проводячи оцінку придатності різних технологічних рішень для створення з їх допомогою ФЕП відповідно до критерію низької вартості їх отримання, необхідно приділити увагу новітнім технологічним процесам та матеріалам, оскільки низька вартість та відносно малі розміри поверхневого антивідбивного шару можуть бути забезпечені за умови використання нових матеріалів. Одним з найбільш перспективних способів підвищення ККД є зменшення оптичних втрат, тобто втрат на відбивання, що досягається нанесенням антивідбивного покриття. Автори [244, 245] показали, що привабливим у цьому аспекті є використання ниткоподібних нанокристалів кремнію. Зокрема, у праці [253] показано, що структура з масивами НК ефективніше поглинає світло порівняно з плівковими. Пристрої на основі НК мають такі потенційні переваги над стандартними планарними

конструкціями: низька ціна внаслідок зменшення витрат матеріалів; збільшення фотоструму внаслідок гарячих носіїв або багатоекситонних ефектів [244], а також внаслідок збільшення поглинання світла; можливість вирощування на розузгоджених підкладках, що радикально розширює перспективи комбінації матеріалів з різною шириною забороненої зони.

У працях [6, 259] запропоновано технологію створення антивідбивного покриття ФЕП на основі масиву ниткоподібних нанокристалів кремнію. Для цього необхідно було провести вирощування НК, яке передбачало проведення таких попередніх етапів підготовки підкладки до експерименту: хімічну обробку поверхні пластини кремнію для знімання окисного шару, використовуючи рідкі травники; напилення металевої плівки; відпалювання пластини до коагуляції металевої плівки у нанокрапельки, котрі слугують зародками росту.

Вирощування НК проводили методом хімічного парового осадження у відкритій проточній системі. Згідно ПРК-механізму, роль домішки (металу-каталізатора) полягає у формуванні рідкої краплі з відносно низькою температурою евтектики. Рідка крапля є домінуючим станом для осадження з пари, що приводить до пересичення рідинної фази кремнієм та його кристалізації під краплею. Металом-каталізатором у цих дослідженнях було золото, оскільки сплав Au-Si має найнижчу температуру евтектики.

Для досліджень було відібрано пластини кремнію з орієнтацією (111). На ці кремнієві підкладки було напилено плівки золота різної товщини – від 4 до 10 нм. Після термообробки підкладок за температури 600 ^{o}C відбулася коагуляція золота у нанокраплі (рис. 6.29). Середній діаметр крапель Si–Au істотно залежить від товщини вирощених плівок та зменшується від 100 до 40 нм зі зменшенням товщини осадженої плівки від 10 до 4 нм. Процес вирощування проводили за таких умов: а) температура росту T=580 ^{o}C; б) тиск газової суміші близько 100 мм рт. ст.; в) час росту t=5 хв (рис. 6.30).

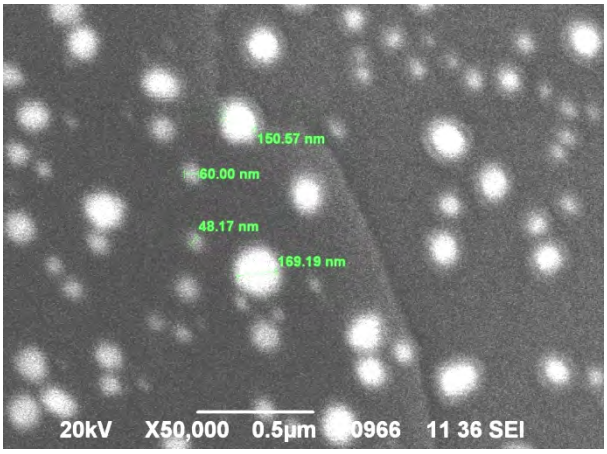


Рис. 6.29. СЕМ фотографія розподілу нанокрапель Si-Au

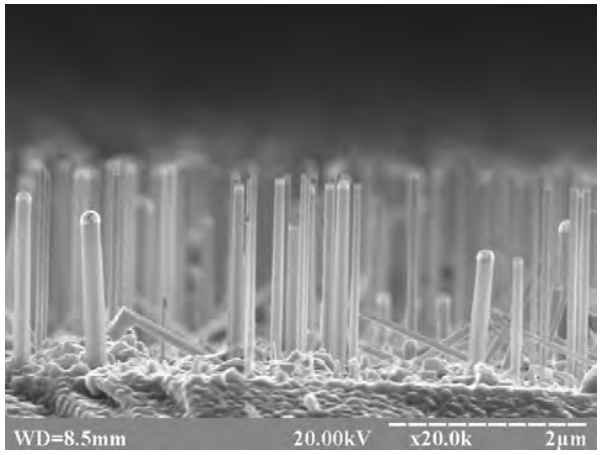


Рис. 6.30. СЕМ фотографія вирощеного масиву НК Si

В одній з перших праць по використанню НК з *p–n*-переходом у ФЕП проведено дослідження його оптичних властивостей [253]. Порівняння спектра поглинання кремнієвого ФЕП з використанням антивідбивної поверхні на основі нанорозмірних кристалів з іншими структурами ФЕП показує значне збільшення поглинання у спектральному діапазоні 300–1100 нм (рис. 6.31).

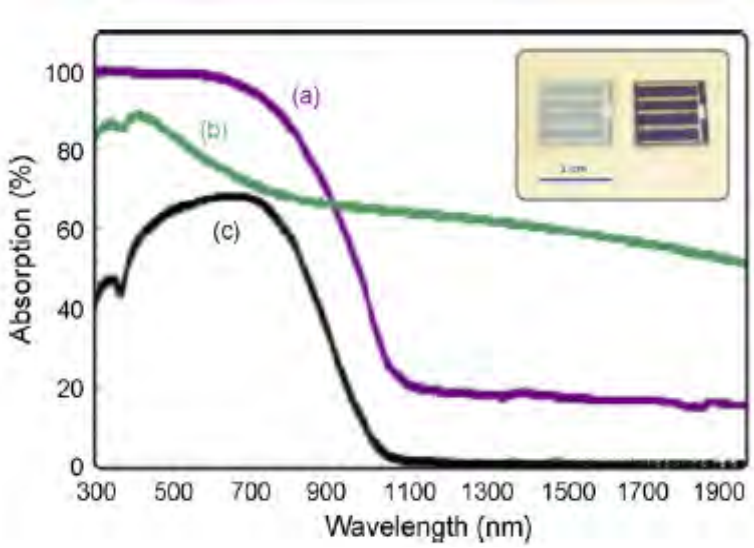


Рис. 6.31. Спектр поглинання структур фотоелектричних перетворювачів [253]: (a) – вертикально орієнтовані НК Si, отримані рідким травленням; (b) – вертикально орієнтовані НК Si, отримані методом CVD; (c) – тонкоплівкові кремнієві структури

Такі структури володіють величиною фотоструму 1,2 мА/см^2, а ККД таких ФЕП становить близько 7 %, що пов’язано з наявністю поверхневих станів, які не можуть бути повністю пасивовані внаслідок великої щільності нанодротин на одиниці площі. Крім того, внаслідок сильно розвиненої поверхні відбувається істотна рекомбінація носіїв, що значно понижує ефективність перетворення енергії.

Незважаючи на те, що ефективність перетворення енергії сонячних елементів на основі нанодротин кремнію на сьогодні становить лише приблизно 10 %, а на основі мультикристалічного – 22–24 %, все ж є низка технологічних конструктивних підходів підвищити ефективність перетворення енергії, зокрема пасивуванням поверхні антивідбивного покриття масивів нанодротин.

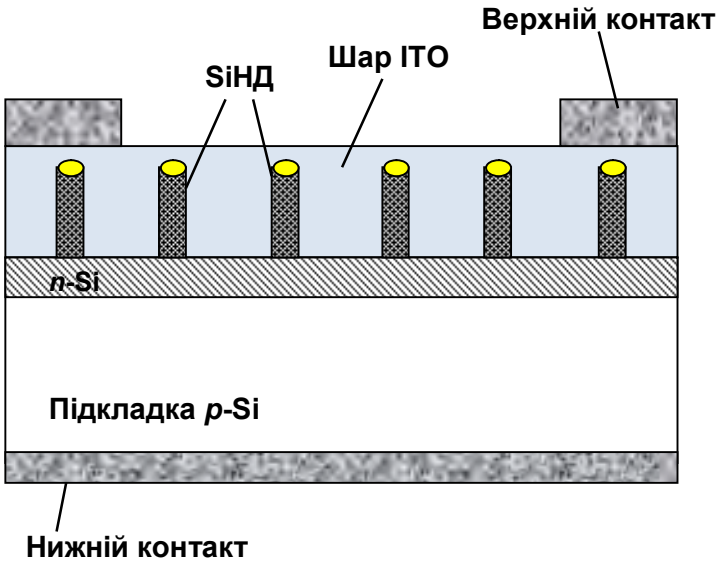


Рис. 6.32. Схематичне зображення конструкції ФЕП з масивом НК Si: n-Si – сформований шар n-типу; SiНД – кремнієві нанодроти; шар ITO (indium tin oxide) – прозорий провідний контакт

У запропонованому технологічному процесі [260] створення кремнійових ФЕП з використанням наноструктур на фронтальній поверхні можна виділити такі основні етапи (рис. 6.32): 1) створення дифузійного *p*–*n*-переходу легуванням пластин кремнію *p*–типу з твердих планарних джерел фосфора. Процес дифузії здійснюють за температури 950 °С та забезпечує

формування профілю легування близько 1 мкм, 2) нанесення на поверхню створеного *p–n*-переходу тонкої (*d*=4 нм) плівки золота для подальшого прогріву пластини у вакуумі до коагуляції золота у краплі та формування зародків НК; 3) вирощування НК Si у відкритій водневій системі з використанням $SiCl_4$ як джерела ростового матеріалу; 4) створення контактів до *p*-області ФЕП шляхом напилення плівки Al та подальшого відпалу за температури 380 °С; 5) створення струмозбиральних контактних доріжок золота у *n*-області *p–n*-переходу.

****

Запропоновано концепцію та створено сенсори деформації на основі легованих НК Si *p*–типу провідності, дієздатних за низьких температур. Показано можливість використання слаболегованих НК Si *p*–типу провідності, в якості чутливих елементів сенсорів деформації на змінному струмі на основі класичного п’єзорезистивним ефектом, в інтервалі температур 100–300 К. Використання НК Si в якості сенсорів деформації за низьких температур, за рахунок некласичного п’єзорезистивного ефекту, значно підвищує чутливість таких сенсорів, проте їх вихідний сигнал матиме нелінійний характер.

Використовуючи характеристики розроблених сенсорів, запропоновано інтелектуальну вимірювальну систему діагностики магістральних трубопроводів, яка дозволяє дистанційно проводити попередню діагностику магістральних трубопроводів за допомогою GSM мережі, використовуючи мобільний зв'язок, передавати виміряний сигнал на персональний комп’ютер користувача. Розроблена система завдяки тензорезистивним сенсорам на основі ниткоподібних кристалів кремнію забезпечує високу чутливість, компактність та мобільність. Низька вартість мобільних телефонів та мікроконтролерів з відповідним програмним забезпеченням дозволяє ефективно використати енергоресурс системи.

Досліджені імпедансні залежності НК Si з концентраціє легуючої домішки в околі ПМД в широкому інтервалі температур дозволили розробити концепцію створення напівпровідникових індуктивних та ємнісних елементів. Перевагою даних елементів поряд із традиційними є їх компактність, низька собівартість і працездатність за кріогенних температур, проте такі елементи для подальшого промислового виробництва вимагають більш поглиблених досліджень з метою підвищення їх добротності. Поряд з цим параметри даних елементів можна контролювати, як на етапі виготовлення контролюючи концентрацію легуючої домішки, так і на етапі використання прикладаючи необхідні рівні деформації, які змінюють реактивний опір елементів.

На основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ (d=20 мкм) запропоновано конструкцію сенсора температури та різниці температур для інтервалу 4,2–77 K з покращеними характеристиками за рахунок прояву розмірної залежності коефіцієнта термоЕРС НК $Si_{1-x}Ge_x$. Запропоновано модель фотоелектричного перетворювача з використанням масивів нанодротин кремнію як антивідбивного покриття, що дозволяє підвищити та розширити спектральний оптичний діапазон поглинання ФЕП.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аммер С.А., Постников В.С. Нитевидные кристаллы [Текст]: учебное пособие / С.А. Аммер, В.С. Постников. – Воронеж: Воронежский политехнический институт, 1974. – 284с.
2. Greytak A.B. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors / A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.M. Lieber //Applied Physic Letters. – 2004. – V. 84 (21). – P. 4176–4178.
3. Дружинин А.А. Миниатюрные сенсоры температуры на основе нитевидных кристаллов Si-Ge [Текст] / А.А. Дружинин, И.П. Островский, Н.С. Лях // Термоэлектричество. – 2003. – №2.– С. 58–63.
4. Дружинін А.О., Островський І.П., Лях Н.С., Матвієнко С.М. Термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів твердих розчинів Si-Ge. // IV Міжн. шк.-конф. “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”, Україна, Дрогобич, 24-27 червня 2003 р. Тези доповідей. – Дрогобич: НВЦ “Каменяр”. – 2003. – С.146.
5. The wireless hardware-software system of strain measurement / R.M. Koretskii, S.I. Nichkalo, Ye.I. Berezhanskii, Iu.R. Kogut // Proceedings of the XIth International young scientists’ conference on applied physics, June 15–18, Kyiv. – 2011. – P. 205–206.
6. Низкоразмерные кристаллы кремния для фотоэлектрических преобразователей / А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.Н. Ховерко, С.И. Ничкало, Е.И. Бережанский // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – № 5. – С. 11–13.
7. Si, Ge and SiGe wires for sensor application / A.A. Druzhinin, Yu.M. Khoverko, I.P. Ostrovskii, S.I. Nichkalo, A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, I. Stich // Proceedings of the 7th Int. conf. on “Microelectronics and computer science”, September 22–24, Chisinau, Moldova. – 2011. – P. 59–62.
8. Wagner R.S. Vapor-liquid- solid mechanism of single crystal growth [Текст] / R.S. Wagner, W.C. Ellis // Appl. Phys. Lett.– 1964.– V.4, №5.– P. 89–90.

9. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара [Текст] / Е.И Гиваргизов.– М.: Наука, 1977.– 304с.
10. Synthesis of thin Si whiskers (nanowires) using $SiCl_4$ / Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan [et al.] // J. Crystal Growth. – 2001. – V. 226. – P. 185–191.
11. Дубровский В.Г. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения / В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 12. – С. 1585–1628.
12. Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy / N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2006. – V. 290. – P. 6–10.
13. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs Nanowires / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin [et al.] // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – P. 205316–205322.
14. Zhang Y.F., Tang Y.H., Wang N., Yu D.P., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature // Appl. Phys. Lett.– 1998.– V.72.– P.15.
15. Deng C., Sigmon T. W., Wu J. C., Wybourne M. N., Rack J. Formation and characterization of ultrasmall dimension GeSi wire structure by using pulsed laser-induced epitaxy// Appl. Phys. Lett. –1996. – V. 68 (26).– P. 3734–3736.
16. Chang J.B., Liu J.Z., Yan P.X., Bai L.F., Yan Z.J., Yuan X.M., Yang Q. Ultrafast growth of single-crystalline Si nanowires // Materials Letters.– 2006. – V. 60.– P. 2125–2128.
17. Erts D., Polyakov B., Saks E., Olin H., Ryen L.. Ziegler K. and Holmes J.D. Semiconducting Nanowires: Properties and Architectures // Solid State Phenomena.– 2004.–V. 99–100. – P. 109–116.
18. Ge S., Jiang K., Fan S. Silicon nanowires structure and method for masking them // USA Patent, US 2007/0235841 Al.
19. Щетинин А.А., Козенков О.Д., Гиляровский А.В., Попова Е.Е // Изв АН СССР. Георг. Матер.– 1989.– Т.25, No. 8. – С.1237.

20. Imaging, Structural and Chemical Analysis of Silicon Nanowires [Текст] / R. J. Barsotti Jr., John E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, C. K. W. Adu, P. C. Eklund // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.–2003.–V.737.– P. F6.8.1–F6.8.5.
21. Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M. C., and Ross F. M. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires// Physical review letters. – 2006. – V. 96. – P. 096105.
22. Miller W., Succi S. Lattice gas modeling of nanowhisker growth // Physical review (E). – 2007. – V. 76. – P. 031601.
23. Alivisatos A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science. – 1996. – V. 271. – P. 933–937.
24. Mingo N. Thermoelectric figure of merit of II–VI semiconductor nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 5986–5988.
25. Mingo N. Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 2652–2654.
26. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 10493–10496.
27. Lin Y.M., Rabin O., Cronin S.B., Ying, J.Y., Dresselhaus M.S. Semimetal–semiconductor transition in $Bi_{1-x}Sb_x$ alloy nanowires and their thermoelectric properties // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 2403–2405.
28. Ohta H., Kim S., Mune Y., Mizoguchi T. et al. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in $SrTiO_3$ // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 129–134.
29. Boukai A., Xu K., Heath J.R. Size-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires // Adv. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 864–869.
30. Grozav A.D., Condrea E.J. Positive thermopower of single bismuth nanowires // Phys. Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 6507–6518.
31. Heremans J.P., Thrush C.M., Morelli D.T., Wu M.C. Thermoelectric Power

of Bismuth Nanocomposites // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88. – P. 216801–216804.

32. Zhou J.H., Jin C.G., Seol J.H., Li X.G., Shi L. Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 133109–133111.
33. Liufu S.C., Chen L.D., Yao Q., Wang C.F. Assembly of one-dimensional nanorods into Bi_2S_3 films with enhanced thermoelectric transport properties // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 112106–112108.
34. Qiu X.F., Austin L.N., Muscarella P.A., Dyck J.S., Burda C. Nanostructured Bi_2Se_3 Films and Their Thermoelectric Transport Properties // Angew. Chem., Int. Ed. – 2006. – Vol. 45. – P. 5656–5659.
35. Tai G., Zhou B., Guo W.L.J. Structural Characterization and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-Crystalline Lead Telluride Nanowires // Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – P. 11314–11318.
36. Tai G.A., Guo W.L., Zhang Z.H. Hydrothermal Synthesis and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-Crystalline Pearl-Necklace-Shaped PbTe Nanowires // Cryst. Growth & Des. – 2008. – Vol. 8. – P. 2906–2911.
37. Zhang G.Q., Wang W., Li X.G. Enhanced Thermoelectric Properties of Core/Shell Heterostructure Nanowire Composites // Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 3654–3656.
38. Yan Q.Y., Chen H., Zhou W.W., Hng H.H., Boey F.Y.C., Ma J. A Simple Chemical Approach for PbTe Nanowires with Enhanced Thermoelectric // Properties Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 6298–6300.
39. Zhou F., Szczech J., Pettes M.T., Moore A.L., Jin S., Shi L. Determination of Transport Properties in Chromium Disilicide Nanowires via Combined Thermoelectric and Structural Characterizations // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – P. 1649–1654.
40. Seol J.H., Moore A.L., Saha S.K., Zhou F., Shi L., Ye Q.L. et al. Measurement and analysis of thermopower and electrical conductivity of an indium antimonide nanowire from a vapor-liquid-solid method // J. Appl.

Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 023706–023711.

41. Zhou F., Seol J.H., Moore A.L., Shi L., Ye Q.L., Scheffler R. One-dimensional electron transport and thermopower in an individual InSb nanowire // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 9651–9658.
42. Kantser V.G., Bejenari I.M., Meglei D.F. Radial electric field effect on thermoelectric transport properties of Bi_2Te_3 cylindrical nanowire coaxial structure // Mater. Sci. Eng., C. – 2006. – Vol. 26. – P. 1175–1179.
43. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир, 1964.– 189 с.
44. Разработка методов получения материалов, обладающих необходимыми механическими характеристиками, – нитевидных полупроводниковых кристаллов и создание на их основе датчиков механических величин: Отчет о НИР (заключ.) / Львов. орд. Ленина политех. ин-т им. Ленинского комсомола. – № 1.3.2.5(4).– Львов, 1980. – 282 с.
45. Voronin V.A. Morphology and structure especialities of semiconductor whiskers grown by CVD-method / V.A. Voronin, I.I. Maryamova, A.S. Ostrovskaya // Crystal Properties & Preparation. – 1991. – V. 36–38. – P. 340–348.
46. Исследование морфологи и магнитных свойств нитевидных кристаллов кремния [Текст] / И.П. Островский, Я.С. Гий, В.М. Цмоць, Ю.В. Павловский // Кристаллография. – 2004.– Т.49, №2.– С. 258–262.
47. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P. Investigation of Si-Ge whiskers growth by CVD // Phys. Stat. Sol. (C). – 2004. – Vol. 1, No.2. – P. 333–336.
48. Лях-Кагуй Н.С. Низькотемпературні характеристики ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ і їх застосування для створення елементної бази сенсорів температури та деформації.- Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка.- НУ «Львівська політехніка». Львів, 2004.
49. Аббасов Ш., Бекеша С.Н., Климовская А.И., Байцар Р.И., Островский И.П. Формы роста нитевидных кристаллов Si n-типа // Докл. АН Азейбарджана, 1992, Т.36, № 1-2. – С.41–44.

50. Даринский Б.М. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметров / Б.М. Даринский, О.Д. Козенков, А.А. Щетинин // Физика. – 1986. – Т. 18, №2. – С. 86.
51. Дружинін А.О. Вирощування ниткоподібних кристалів Si-Ge<Zn> в закритій бромідній системі / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко // Вісник НУ “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2004. – № 513. – С. 59-63.
52. Климовская А.И. Рентгенометрическое исследование субмикронных нитевидных кристаллов кремния n-типа [Текст] / А.И. Климовская, И.П. Островский, Р.И. Байцар // Изв. АН России. – 1993. –Т. 57, №11. – С. 210.
53. Gule E.G. Visible light emission from free-standing filament crystals of silicon / E.G. Gule, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya [et al.] // Phys. Stat. Solid. A. – 1997. – V. 161 (2). – P. 565–570.
54. Бекеша С.Н. Климовская А.И., Островский И.П. Исследование морфологии и электрофизических свойств нитевидных кристаллов Si n-типа // Межвуз. сб. науч. труд. “Физика и технология материалов электронной техники”, 1992, Воронеж. – С.197–200.
55. Voronin V.A., Baitsar R.I., Krasnogenov E.P., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S., Klimovskaya A.I. The investigation of n-Si whisker growth //Abstract of conf on electron materials, 1992, Novosibirsk. – P.90-91.
56. Hampden-Smith M.J. Chemical Vapour Deposition of Metals. Part 1. An Overview of CVD Processes / M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas // Journal Chemical Vapour Deposition. – 1995. – № 1. – P. 8–23.
57. Growth of Si wires array by CVD method / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovski, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo // E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg (France), June 8–12, 2009: Book of Abstracts. Symposium: I Advanced Silicon materials research for electronic and photovoltaic applications. – 2009. – P. 155.
58. Peculiarities of Si nanowires growth / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M.

Khoverko, S.I. Nichkalo // Materials of International Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-2)”, September 27–30, 2009, Uzhgorod, Ukraine. – 2009. – P. 58.

59. Вирощування нано- та мікродротин кремнію методом CVD та можливість їх сенсорних застосувань / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Наук.-техн. збірн. „Электроника и связь”. – 2009. – № 2–3. – С. 56–60.
60. Вирощування нанорозмірних кристалів Si методом газофазової епітаксії / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Вісник НУ „Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2009. – № 646. – С. 11–16.
61. Особливості створення нанорозмірних кристалів кремнію / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 777–780.
62. Получение нитевидных нанокристаллов Si и SiGe / А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.Н. Ховерко, С.И. Ничкало // Зб. наук. праць „Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. – 2011. – Т. 9. – С. 925–931.
63. Патент на корисну модель № 63926 Україна, МПК H01L 21/00, C30B 29/00. Спосіб одержання масивів нанокристалів кремнію / Дружинін А.О., Островський І.П., Нічкало С.І., Ховерко Ю.М.; Національний університет “Львівська політехніка” – № u 2011 03520; заявл. 24.03.2011, опублік. 25.10.2011, Бюл. № 20/2011.– 3 с.
64. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin [et al.] // Phys. Rev. E. – 2006. – V. 73 (2). – P. 021603–021612.
65. Аналіз кінетики росту нановіскерів кремнію / А.О. Дружинін, С.І. Нічкало, Ю.Р. Когут, А.М. Вуйцик // Зб. наук. праць „Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. – 2011. – Т. 9. – С. 933–940.
66. Моделювання кінетики росту нанорозмірних кристалів кремнію / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Нові

технології. – 2010. – № 2 (28). – С. 75.

67. Використання кремнієвих нанодротів в сучасних фотоелектричних перетворювачах / С.І. Нічкало, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський // XIII наук.-техн. конф. Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки НУ „Львівська політехніка” з проблем електроніки, 13–15.04.2010, Львів: Тези доповідей. – 2010. – С. 49.
68. Використання наноструктур кремнію в фотоелектричних перетворювачах / А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Вісник Черкаського Національного університету ім. Б. Хмельницького. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С.51–54.
69. Investigation of Si and Si-Ge whisker growth [Текст]/ R. Baitsar, S.Varshava, I.P. Ostrovskii, A.S. Osrovskaya // Abstract of 5th Polish conf. on crystal growth. – 1998. – Naleshov, Poland.– P.0-05.
70. Self-organizing growth of silicon dot- and wire-like microcrystrals on isolated substrates [Текст]/ A.I. Klimovskaya, A.A. Efremov, A.V. Sarikov, S.A. Kostyukevich, I.P. Ostrovskii // Progress in SOI structures and Devices Operating at Extreme Conditions. F. Balestra et al. (eds.). – Kluwer Acad. Publishers.– Printed in the Netherlands. – 2002. – P. 233 – 237.
71. Влияние природы металла-растворителя на скорость роста нитевидных кристаллов крмения [Текст]/ В.А. Небольсин, А.А. Щетинин, А.А. Долгачев, В.В. Корнеева // Неорг. матер.– 2005. –Т.41, №12. – С.1425-1428.
72. Перенос кремния, легированного бором и фосфором, в закрытой бромидной системе [Текст]/ А.А.Щетинин, А.И.Дунаев, А.В.Гиляровский, А.А.Долгачев и др. // Получение и анализ чистых веществ. – Горький: ГГУ, 1987. – С. 29-33.
73. Baitsar R. Morphology and doping peculiarities of whiskers used as semiconductor microsensors [Текст] / S. Varshava, I. Ostrovskii // Abstract of Int. conf on advanced materials. – 2000 –Strasbourg, France. – D1-P.18.

74. Modeling of semiconductor whisker growth [Текст]/ R. Baitsar, S.Varshava, I.P. Ostrovskii, A.S. Osrovskaya // Abstract of Int.conf. on crystal growth. – 1998. – Jerusalem, Israel. – P.188.
75. Байцар Р.І. Особливості легування НК Si-Ge [Текст]/ Р.І.Байцар, С.С. Варшава, І.П. Островський // Тези міжн. школи-конф. з актуальних питань фізики напівпровідників. – 1999. – Дрогобич, Україна. – С.7
76. Варшава С.С. Дослідження процесу росту ниткоподібних кристалів PbTe [Текст]/ С.С. Варшава, І.П. Островський // Вісник ДУ "ЛП" "Електроніка". – 2000. –№397. –С. 11-15.
77. Investigation of growth and some properties of tellurium compound whiskers [Текст]/ S.S. Varshava, I.S. Virt, I.P. Ostrovskii, M.I. Bilyk // Proceedings SPIE. – 2001. – V.4355. – P. 271–277.
78. Virt I.S. Investigation of growth and some properties of tellurium compound whiskers [Текст]/ I.S. Virt, S.S. Varshava, I.P. Ostrovskii // Abstract of Int. conf. on material science and material properties of infrared optoelectronics. – 2000. – Kiev, Ukraine. – P.106.
79. Состав и электрофизические свойства твердого раствора $Hg_xCd_{1-x}S$ [Текст]/ С.С. Варшава, И.С. Вирт, И.П. Островский, А.А. Дружинин // Неорганические материалы.– 2002.– Т.38, №4.– С. 1–3.
80. Varshava S. Investigation of GaAs and GaPAs whisker growth [Текст]/ S. Varshava, I. Ostrovskii // Abstract of YI Polish conf. on crystal growth. – 2001. – P.113.
81. Paramagnetic centers in silicon nanowires grown by gas-transport reactions [Текст]/ B.D. Shanina, A.I. Klimovskaya, S.P. Kolesnik, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, I.P. Ostrovskii, I.V. Prokopenko // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 86.
82. Ostrovskii I.P. Investigation of GaPAs whisker growth [Текст]/ I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovkaya // Abstract of 11th Int. conf on ternary and multinary compounds. – 1997. – Salford, England.– P.258.

83. Моделювання технологічного процесу вирощування ниткоподібних кристалів InSb [Текст] / І.А. Большакова, Т.А. Московець, І.П. Островський, А.С. Островська // Тез.доп. УІ міжн.конф. з фізики і технології тонких плівок. –1997. – Ів.-Франківськ. – С. 136.
84. Modeling of InSb and InAs whiskers growth [Текст]/ I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya, A.I. Klimenko // Computational Material Science. – 1997. – V.569. – P.1-4.
85. Modeling of InSb and InAs whiskers growth [Текст]/ I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya, A.I. Klimenko // Abstract of Int. conf on advanced materials. – 1997. – Strasbourg, France. – P.42.
86. Кінетичні параметри кристалізації ниткоподібних кристалів InSb і InAs [Текст]/ І.А. Большакова, Т.А. Московець, І.П. Островський, А.С. Островська, А.І. Кліменко // Тези 2-ої міжн. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”. – 1997. – Львів. – С.39-40.
87. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications [Текст] / Y.N. Xia, P.D.Yang, Y.G. Sun, Y.Y. Wu, B. Mayers et al.// Adv. Mater.– 2003. – V.153.– P. 53–89.
88. Law Matt. Semiconductor nanowires and nanotubes [Текст]/ Matt Law, Joshua Goldberger, and Peidong Yang // Annu. Rev. Mater. Res.– 2004.– V.34? N.83–P.122.
89. Wang N. Growth of nanowires [Текст]/ N. Wang , Y. Cai, R.Q. Zhang // Materials Science and Engineering. – 2008.– R 60. – P. 1–51.
90. Lu Wei. Semiconductor nanowires [Текст]/ Wei Lu and Charles M Lieber // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39.– R387–R406.
91. Nanoporous wire-like superstructure of silicon and silicon/germanium solid solution [Текст]/ A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, S.V. Svechnikov, I.P. Ostrovskii, A.K. Gutakovsky, Yu.A. Nastaushev, A.L.Aseev // Mater.Sci and Engeneer. – 2002.– C19. – P. 205–208.
92. The structure, composition, and chemical state of the surface of wire-like nanocrystal grown by self-organization technology [Текст]/

A.I.Klimovskaya, I.V. Prokopenko, S.V. Svechnikov, T.G. Cherbina, A. Oberemok, I.P. Ostrovskii, O.V. Kurnosikov // J. Phys: Condens.Matter.– 2002.– V.14.– P. 1735–1743.

93. Klimovskaya A.I. Wire-like submicron crystal as a natural heterostructure [Текст]/ A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii // J. Phys: Condens.Matter.– 2001. – V.13. – P. 5923.
94. X-ray study of free-standing filament crystals of Ge_xSi_{1-x} solid solution [Текст]/ A.I. Klimovskaya, R.I. Baitsar, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya // J.Phys.: Condens. Matter. –1995. – N7. – P. 1229–1234.
95. Lattice parameter change in submicron Si wires [Текст]/ R.I.Baitsar, A.I.Klimovakaya, I.P.Ostrovkii, M.S.Fruginskii, Rudyj I.O. // Abstract of National Symp. on cryatlline microstructure. – Poznan, Poland. – 1997. – P.0r-07.
96. Structure of filament like silicon crystals [Текст] / A.I. Klimovskaya, E.O. Yanchuk, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya // Proceeding of Int.conf. on advanced semiconductor devices and microsystems. – Smolenice, Slowakia. – 1996. –P.34-37.
97. Lattice parameter change in submicron Si whiskers [Текст]/ A.I. Klimovakaya, I.P. Ostrovskii, M.S. Fruginskii, I.O. Rudyj, S. Fadeev // Thin Solid Films. – 1998. – V.319. – P.84-86.
98. Litovchenko V.G. Analysis of the fundamental characteristics of diamond-like crystals and low-dimensional structures [Текст]/ V.G. Litovchenko // Condensed Matter Physics. — 2004. — 7, N 1. — P. 167-177.
99. Optical properties of submicron free-standing silicon wires [Текст]/ E.G. Gule, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya, M.Ya.Valakh, I.P. Ostrovskii // Proceeding SPIE. – 1995. – V.2648.– P. 378–390.
100. New infrared luminescence band in silicon nanowires [Текст]/ O.O. Pikaruk, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya, I.P. Ostrovskii // Proceedings of SPIE. – 2004. – Vol. 5510. – P. 17-25.

101. Imaging, Structural and Chemical Analysis of Silicon Nanowires [Текст] / R. J. Barsotti, J. E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, K. W. Adu and P. C. Eklund // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003.–V. 737.– F6.8.1– F6.8.5.
102. Kurnosikov O.V. STM investigation of submicron silicon wires [Текст]/ O.V. Kurnosikov, A.I. Klimovskaya, I.P. Ostrovskii // HE-Seminar “STM-berated Spectroscopies of Semiconductor Interface”. – 1995. – Keln, Germany. – P. 148.
103. Карлсон М. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия [Текст]/ М. Карлсон // Л.: Машиностроение. – 1981. – 431с.
104. AES and SIMS study of magneto-optical information storage layer structure. [Текст]/ I. Biczo, V.K. Josepovits, R Pavlyak and J. Giber // Appl. Surf. Sci. – 1993. – V. 65/66. –P. 157.
105. Физика гидрогенизированного аморфного кремния [Текст]/Под ред. Дж. Джоунополоса и Дж. Люковски // М. Мир, 1988. –380 с.
106. Zhang R.Q. Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires [Текст]/ R.Q. Zhang, Y. Lifshitz, S.T. Lee // Adv. Mater.– 2003.– V.15, N.635. – P. 40.
107. Магнітні властивості ниткоподібних кристалів кремнію [Текст]/ С.С. Варшава, І.П. Островський, В.М. Цмоць, Ю.В. Павловський, Л.І. Паньків // Електроніка. – 2003. – No. 482. – С. 92-97.
108. Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si-Ge [Текст]/ В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, О.П. Литовченко, І.П. Островський, Ю.В. Павловський // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2005. – № 532. – С. 99-105.
109. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений [Текст]/ Г.С. Кринчик // Москва. – Наука. – 1985.
110. Клімовська А.І. Спектральні властивості субмікронних ниткоподібних кристалів Si n-типу [Текст]/ А.І. Клімовська, І.П. Островський // Тези наук. конф., присв. 40-річчю заснування фізичн. ф-ту ЛНУ ім. І.Франка. –1996. – С. 98.

111. Детектування неростових дислокацій у монокристалічному кремнії методом вимірювання магнітної сприйнятливості [Текст]/ М.М. Новиков, В.М. Цмоць, З.Ф. Івасів, Я.Л. Заєць, В.С. Штим // УФЖ. – 1996. – Т.41, No.11-12. – С. 1127.
112. Особливості магнітної сприйнятливості і намагніченості пластично деформованих монокристалів кремнію і германію [Текст]/ В. Цмоць, В. Штим, В. Янішевський, Ю. Павловський // Вісник НУ «ЛП» Електроніка.– 2000, – Т.423. – С. 92.
113. Sarachik M.P. Magnetic properties of boron-doped silicon [Текст] / M.P. Sarachik, D.R. He, W. Li, M. Levy // Phys. Rev. B.– 1985.– V.31, №3.– P.1469–1477.
114. Klimovskaya A.I. Influence of growth conditions on morphology, composition and electrical properties of n-Si wires [Текст] / A.I. Klimovskaya, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya // Phys. Stat.Sol.(a).– 1996.– V.153. – P.455.
115. Вдосконалення технології вирощування ниткоподібних кристалів кремнію та дослідження їх магнетизму [Текст]/ І.П. Островський, В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, Ю.В. Павловський та ін. // Нові технології №2(20).–2008.–С.113-118.
116. Прояв розмірного ефекту при вимірюванні магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів SiGe [Текст]/ В.М. Цмоць, Ю.В. Павловський, І.П. Островський, М.М. Лучкевич, В.П. Салань // ІІІ Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 272.
117. Вдосконалення технології вирощування ниткоподібних кристалів кремнію та дослідження її магнетизму [Текст]/ І.П. Островський, В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, Ю.В. Павловський та ін.// Тези доп. 3-ої міжн. наук.-практ. конф. МЕТІТ-3.– Кременчук.–2008.–С.144-145.
118. Магнітна сприйнятливість ниткоподібних кристалів $Si_{0,95}Ge_{0,05}$ [Текст]/ В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, Ю.В. Павловський, І.П. Островський,

О.П. Литовченко, І.С. Паньків, М.М. Лучкевич, В.П. Салань // УФЖ. – 2008. – Т.53, №1. – С.36–41.

119. Исследование и моделирование магнитной восприимчивости нитевидных кристаллов Si и $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ [Текст]/ В.М. Цмоць,¶, П.Г. Литовченко, Н.Т. Павловская, Ю.В. Павловский, И.П. Островский.// Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 5. – С.649.
120. Ferrari E. F. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys [Текст]/ E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel // Phys. Rev. (b). – 1997. – V. 56. – P. 6086.
121. Anisotropic superparamagnetism of monodispersive cobalt-platinum nanocrystals [Текст]/F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller and J. Kötzler // Phys. Rev. (b). – 2003. – V. 67. – P. 224416.
122. Магнітоопір легованих ниткоподібних кристалів Si-Ge [Текст]/ А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут, Й.К. Вархульська // ІІІ Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 66.
123. Дружинін А.О. Магнітна сприйнятливість та намагніченість ниткоподібних кристалів Si-Ge [Текст]/ А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Електроніка. – 2007. – № 592. – С. 105-110.
124. Magnetoresistance and magnetic susceptibility of doped Si-Ge whiskers [Текст]/ A.A. Druzhinin, I.P.Ostrovskii, Iu.R.Kogut, J.K.Warchulska // Functional Materials. – 2007. – 14, No.4. –P.1–5.
125. Magnetic properties of Si whiskers [Текст]/ A.A. Druzhinin, I.P.Ostrovskii, Iu.R.Kogut, J.K.Warchulska// E-MRS 2008 Spring Meeting, Strasbourg. Scientific Programme and Book of Abstracts. Symposium : K Advanced Silicon materials research for electronic and photovoltaic applications. – P. 38-39.

126. Metal-Insulator Transition and Giant Negative Magnetoresistance in Amorphous Magnetic Rare Earth Silicon Alloys [Текст]/ F.Hellman, M.Q.Tran, A.E. Gebala et.al. // Phys.Rev.Letter. – 1996. – V.77. –P.4652.
127. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников [Текст] / Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос.– М.: Наука, 1979.– 416 с.
128. Дружинін А.О., Островський І.П., Когут Ю.Р. Ниткоподібні кристали кремнію, германію та їх твердих розчинів у сенсорній електроніці: Монографія.– Львів, В-во НУ «Львівська політехніка, 2010. – 200 с.
129. Павловський І.В. Низькотемпературні п’єзорезистивні характеристики ниткоподібних кристалів p-Si як чутливих елементів сенсорів механічних величин: дис. ... канд. техн. Наук – Львів: НУ "Львівська політехніка", 2007.– 143 с.
130. Вячеславов П.М. и др. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л. Машиностроение, 1970. с. 248
131. Eugen G. Leuze Verlag. Decorative und technische Anwendung. In: Krusenstjern A Edelmetall – Galvanotechnik, Saulgau/Wurrtemberg, 1970, Vol. D. 7928, p. 367.
132. Paunovic M., Fundamentals in Electrochemical Deposition, Wiley, New York, 1998.
133. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А. В: Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. с.899.
134. El-Giar E.M. et al. Localized electrochemical deposition of copper microstructures. In: J. Electrochem. Soc., 2000, vol. 147. p. 586.
135. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електропровідність та магнетоопір ниткоподібних кристалів кремнію // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2012. – № 734. – С. 91-97.
136. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. - М.: Радио и связь, 1990 – 264 с.
137. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer //

Nat. Mater. – 2008. – V. 7. – P. 105–114.

138. Магнетоопір ниткуватих кристалів Si-Ge з концентрацією домішки в околі концентраційного переходу метал-діелектрик за кріогенних температур / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут, С.І. Нічкало // Вісник НУ „Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2008. – № 619. – С. 127–134.
139. Strain-induced magnetoresistance of $Si_{1-x}Ge_x$ whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, N.S. Liakh-Kaguy, Iu.R. Kogut, S.I. Nichkalo // 8-th Int. Conf. on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials, May 17–22, 2010, Ivano-Frankivsk, Ukraine: Book of Abstracts. – 2010. – P. 67–68.
140. Hysteresis of magnetic susceptibility of Si nanowires / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, S.I. Nichkalo, R.M. Koretskii // Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting „Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”, 12–14.05.2011, Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P. 47.
141. Druzhinin A.O., Hortynska I., Maryamova I.J., Lavitska E.N. Investigation of free and strained germanium whiskers at cryogenic temperatures//Proc.SPIE.-2000.-Vol.4413.-P.143-147.
142. Фельдштейн А.Л., Явич Л.Р., Смирнов В.П.. Справочник по элементам волноводной техники. М.: Советское радио,1967.
143. Ran Shannon K’doah Gravity Probe B: Exploring Einstein's Universe with Gyroscopes. — NASA, 2004.
144. http://www.scribner.com/zview-for-windows.html
145. Honda M.. The Impedance Measurement Handbook. Yokogawa-Hewlett-Packard Ltd., 1989.
146. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. – Львів, В-во НУ “Львівська політехніка”, 2011. – 352 с.
147. Bisquert J., Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry/ Randriamahazaka H., Garsia-Belmonte G. // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 51. — P. 627−640.

148. Mora-Sero Ivan, Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias inanocomposite and Polycrystalline Solar Cells/ Bisquert Juan, Fabregat-Santiago Francisco, and Germa Garcia Belmonte // NANO LETTERS. —2006. — Vol. 6. —No. 4. – P. 640-650.
149. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електропровідність та магнетоопір ниткоподібних кристалів кремнію // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2013. – № 734. – С. 91-97.
150. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпедансна спектроскопія ниткоподібних кристалів Si в області переход метал-діелектрик // Міжнародна науково-технічна конференція „Радіотехнічні поля, сигнали, апарати та системи. Київ, 11–15 березня 2013 р.: матеріали конференції.— Київ, 2013.— С. 190–191.
151. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Khoverko Yu.N., Koretskyy R.N., Nichkalo S.I. Impedance of Si microwhiskers at metal-insulator transition // Materials of XIV International conference Physics and technology of thin films and nanosystems, 20–25 May, Ivano-Frankivsk.– 2013.– P.448.
152. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електричні характеристики ниткоподібних кристалів кремнію в околі переходу метал-напівпровідник // Програма та тези доповідей XVI відкритої науково-техн. конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська політехніка» з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, 2–4 квітня 2013 р., м. Львів. – С. 34.
153. Аверкиев Н.С., Частотная зависимость емкости в структурах на основе пористого кремния/ Капитонова Л.М., Лебедев А.А., Ременюк А.Д. // ФТТ. —1996. —Т. 30. —№ 12. —С. 2178- 2182.

154. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпеданс-спектроскопія ниткоподібних кристалів кремнію // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2012. – Т. 3 (9). – С. 50–55.
155. Ермаков А.П. Механические свойства нитевидных кристаллов кремния и германия при внешних воздействиях и методы их изучения: дис. на соискание наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 01.04.07 “Физика твердого тела” / Ермаков Александр Петрович; Воронежский государственный технический університет. —Воронеж. — 2000.
156. Smith C.S. Piezoresistance effect in germanium and silicon // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94, №. 1. – P. 42-49.
157. Druzhinin A.A., Maryamova I.I., Pavlovskyy I.V., Palewski T. Piezoresistive properties of boron-doped silicon whiskers at cryogenic temperatures // Functional Materials. – 2004. – Vol. 11, № 2. – P. 268-272.
158. Pavlovskyy I. The giant non-classic piezoresistance in silicon microcrystals at cryogenic temperatures for sensors application // VIII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne, Wroclaw, 27-30 czerwca 2004. Materialy konferencyjne. – 2004. – S. 618-620.
159. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
160. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, R. Koretskyy, Iu. Kogut Variable-range hopping conductance in Si whiskers // E-MRS 2013 Spring Meeting, 27–31 May, Strasbourg, France. Scientific Programme and Book of Abstracts. Symposium P: Functional nanowires: synthesis, characterization and applications.– 2013.– P.27.
161. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпеданс-спектроскопія ниткоподібних кристалів кремнію // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ–5): Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2012. – С. 40.

162. Anatoliy Druzhinin, Igor Kogut, Yuriy Khoverko, Roman Koretskii Polysilicon on Insulator Structures for Sensor Application Operating at Low Temperatures // Proceedings of the VIIIth International Conference in MEMS Design, April 18–21, 2012, Polyana-Svalyava, Ukraine. – Polyana-Svalyava, 2012. – P. 102–104.
163. A.A. Druzhinin, I.T. Kogut, Y.N. Khoverko, R.N. Koretskii Properties of low-dimensional polysilicon in SOI structures for low temperature sensors // 2nd Ukrainian-French Seminar “Semiconductor-On-Insulator Materials, Devices and Circuits: Physics, Technology and Diagnostics”, 8–11 April, 2013, Kyiv, Ukraine. – 2013. – P.40–41.
164. Коноплева Р.Ф. Гальваномагнитные свойства неупорядочных полупроводников.- Ленинград: 1980.- 26 с. (Препр.// № 671, ФТИ)
165. Андреев А.Г., Егоров С.В., Забродский А.Г., Парфеньев Р.В. и др. Гистерезис магнитосопротивления нейтронно-легированного Ge в области прыжкового транспорта по состоянию кулоновской щели // ФТП. - 2000. - Т. 34,№7. - С. 796-802.
166. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г., Ларкин А.И.,Хмельницкий Д.Е. Об аномальном магнитосопротивлении в полупроводниках // ЖЭТФ. - 1983. - Т. 81,№2(8). -С. 769-783.
167. Kawabata A. Scaling theory of Anderson localization //Progr.Theor.Phys.Supplement.-1985.-№84.-P.16-46.
168. Трофимов И.Е., Денин А.И., Мурзин В.П.. Магнетосопротивление по D^- зоне. - М.: ФИАН, 1989. - 15 с.
169. Ионов А.Н., Шлимак И.С., Эфрос А.Л.. Отрицательное магнитосопротивление в области прыжковой проводимости моттовского типа // ФТТ. - 1975. - Т. 17, №11. - С . 2763-2765.
170. D. Cox A. Zawadowski, Adv. Phys. 47, 599 (1988).
171. L.Kouwebhoven L.Glazman, Physics Worls 253, 33 (2001).
172. K.Kikoin, M.N.Kiselev and Y.Avishai Dynamical Symmetries for Nanostructures Springer (2012).

173. J.-H.Chen et al., Nature Phys. **7**, 535 (2011).

174. Ионов А.Н. К вопросу о природе аномального магнетосопротивления в сильно легированном германие р типа // Письма ЖЄТФ.– Т 29, №1. – С. 76-79.

175. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, S.I. Nichkalo, R.M. Koretskii Hysteresis of magnetic susceptibility of Si nanowires Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”. – Uzhgorod, 12-14.05 2011.–P.47.

176. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Україна, Ужгород, 9-15 жовтня 2011.

177. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Кузишин Н.І. Магнітна сприйнятливість субмікронних никоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ // Матеріали І Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми прикладної фізики», 24–28 вересня, 2012 р., м. Севастополь. – 2012. – С. 49–50.

178. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si // Журнал фізичних досліджень. – 2012.–Т.16, № 3. – С. 3703–3706.

179. Andrzej Osak, Jacek Piwowarczyk Studies of the DC and AC hopping electrical conductivity in ferroelectric $Pb[(Fe_{1/3}Sb_{2/3})xTi_yZr_Z]0_3$/ Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Fundamental Sciences, p 75, 2011.

180. L. Pichon and R. Rogel Experimental validation of the exponential localized states distribution in the variable range hopping mechanism in disordered silicon films APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 072106 (2011).

181. С.В.Демишев, А.Д. Божко, В.В, Глушков, А.Г. Ляпин Скейлинг магнитосопротивления углеродных наноматериалов в области прыжковой проводимости мотовского типа ФТТ, 2008,Т50,№7.

182. Hirotaka Iwano,Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda Hopping conduction and localized states in p-Si wires formed by focused ion beam implantations J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2551 (1998).
183. Hill R.M. Jonscher A.K., DC and AC Conductivity in Hopping Electronic Systems, J. of Non-cryst. Solids, 32, 1979, 53-69.
184. Li D. Y.; Wu Y. Y.; Kim P.; Shi L.; Yang P. D.; Majumdar A. Thermal conductivity of individual silicon nanowires // Appl. Phys. Lett.– 2003. – V 83. – P. 2934.
185. Asheghi M.; Leung Y. K.; Wong S. S.; Goodson K. E. Phonon-boundary scattering in thin silicon layers // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 71. – P. 1798.
186. Ju Y. S.; Goodson K. E. Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V.74. – P. 3005.
187. Zhong Z. H., Fang Y., Lu W., Lieber C. M. Coherent Single Charge Transport in Molecular-Scale Silicon Nanowires // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5. – P. 1143–1146.
188. Shi L., Li D. Y., Yu C.H., Jang W.Y., Kim D.Y., Yao Z., Kim P., Majumdar A. Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device // J. Heat Transfer. – 2003. – Vol. 125. – P.881–888.
189. Chen R., Hochbaum A.I., Murphy P., Moore J., Yang P.D., Majumdar A. Thermal Conductance Of Thin Silicon Nanowires // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 105501.
190. Peng K.Q., Yan Y.J., Gao S.P., Zhu J. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry // Adv. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 1164–1167.
191. Hochbaum A.I., Chen R.K., Delgado R.D., Liang W.J., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. D. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires // Nature. – 2008. – Vol. 451. – P. 163–167.
192. Moore A.L., Saha S.K., Prasher R.S., Shi L. Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires // Appl. Phys. Lett. –

2008. – Vol. 93. – P. 083112–083114.

193. Zou J., Balandin A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 2932–2938.

194. Peng K.Q., Zhu J. Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays // Journal of electroanalytical chemistry. – 2003. – Vol. 558. – P. 35–39.

195. Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O. Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals // Phys. Rev. B. – 1992. Vol. 46. – 6131–6140.

196. Когут Ю.Р. Термоелектричні та магнетні характеристики ниткуватих кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ та створення на їх основі сенсорів теплових величин.– Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердо тільна електроніка.–НУ «Львівська політехніка», 2009.– 179 с.

197. Cahill D.G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method / D.G. Cahill // Rev. Sci. Instrum. – 1990. – V. 61 (2). –P. 802–808.

198. Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3-ω method / T.Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87 (1). – P. 013108–013110.

199. Lu L. 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements / L. Lu, W. Yi, D. L. Zhang // Rev. Sci. Instrum. – 2001. – V. 72 (7). – P. 2996–2303.

200. Тонкоплівкові термоелектричні модулі на основі вузькощілинних напівпровідників V_2VI_3 / І.В. Курило, І.Є. Лопатинський, І.О. Рудий, М.С. Фружинський, І.С. Вірт, Т.П. Шкумбатюк // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Електроніка.–2009.– № 646.– С.17–23.

201. Si and Si-Ge wires for thermoelectrics / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut, S. Nichkalo, T. Shkumbatyuk // Physica Status Solidi (C). – 2011. – V. 8, № 3.

202. Stohr H. Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I. Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium / H. Stohr and W. Klemm // Z.

Anorg. Allgem. Chem. – 1939. – V. 241 (4). – P. 305–323.

203. Glassbrennerand C.J. Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point / C.J. Glassbrennerand and G.A. Slack // Phys. Rev. – 1964. – V. 134 (4A). – P. A1058–A1069.

204. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma [et al.] // Science. – 2008. – V. 320. – P. 634–638.

205. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys / G. Joshi, H. Lee, Y.C. Lan [et al.] // Nano Lett. – 2008. – V. 8 (12). – P. 4670–4674.

206. Спосіб визначення коефіцієнта термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів [Текст]/ А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко // Деклараційний патент на корисну модель № 3531 від 15.11.2004 за заявкою № 2004042607 від 06.04.2004. Бюл. № 11 від 15.11.2004.

207. H. Böttner. Thermoelectric Micro Devices: Current State, Recent Developments and Future Aspects for Technological Progress and Applications: [Електрон. ресурс].- Режим доступу до сайту: http://www.micropelt.com/down/ict02_haboe.pdf. (2002).

208. Druzhinin A. Thermoelectric properties of Si–Ge whiskers / A. Druzhinin, I. Ostrovskii and Iu. Kogut // Mater. Sci. Semic. Proc. – 2006. – V. 9 (4–5). – 853–857.

209. Growth of Si-based nanowires for alternative energy sources / A.A. Druzhinin, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo, Iu.R. Kogut // E-MRS 2010 Fall Meeting, Warsaw (Poland), September 13–17, 2010: Scientific Programme and Book of Abstracts. Symp.E: Nanoscaled Si, Ge based materials. – 2010. – P.40.

210. One-dimensional silicon-based crystals for thermoelectrics / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut, S. Nichkalo // Proceedings of the International Conference TCSET ’2010, February 23–27, 2010, Lviv-Slavske, Ukraine. – 2010. – P. 327-328.

211. Budzhak Ya.S. Theoretical and experimental base of Seebeck elements design by use of semiconductor whiskers [Текст] / Ya.S. Budzhak, S.S. Varshava, I.P. Ostrovskii // 8th Int.Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science: Proceedings.– Berlin (Germany).– 2001.– P.121–126.

212. Иванов Ю.В. Вклад неравновесных оптических фононов в эффекты Пельтье и Зеебека в полярных полупроводниках / Ю.В. Иванов, В.К. Зайцев, М.И. Федоров // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, №7. – С. 1209–1215.

213. Патент № 3531 Україна, Спосіб визначення коефіцієнта термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко; заявник і власник патенту Національний університет „Львівська політехніка”. – № 2004042607; заявл. 06.04.2004; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

214. Seebeck’s effect in p-SiGe whisker samples / A.P. Dolgolenko, A.A. Druzhinin, A.Ya. Karpenko, S.I. Nichkalo, I.P. Ostrovsky, P.G. Litovchenko, A.P. Litovchenko // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2011. – V. 14 (4). – P. 456–460.

215. Morin F.J. Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron / F.J. Morin and J.P. Maita // Phys. Rev. – 1954. – V. 96 (1). – P. 28–35.

216. Поведінка електропровідності ниткоподібних кристалів Si-Ge в полях ефективного зовнішнього впливу [Текст] / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях-Кагуй, Ю.Р. Когут // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 13-17.

217. Druzhinin A.O. Thermoelectric Properties of $Si_{1-x}Ge_x$ Whiskers / A.O. Druzhinin, I.P. Ostrovsky, Yu.R. Kohut // J. Thermoelectricity. – 2007. – No.3. – P. 86–90.

218. Закордонец В.С. Термоэлектрическая добротность монополярных полупроводников ограниченных размеров / Закордонец В.С., Логвинов Г.Н. // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, №3. – С. 323–325.

219. Исследование анизотропии эффекта увлечения электронов фононами в n-германии [Текст] / П.И. Баранский, И.С. Буда, А.Г. Самойлович та ін. // ФТП. – 1974. – Т. 8, №11. – С. 2159–2163.
220. Гриб В.В. Диагностика технического состояния и прогнозирование остаточного ресурса магистральных нефтегазопродуктопроводов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 50 с.
221. Патон Б.Е., Семенов С.Е., Рыбаков А.А.. О старении и оценке состояния металла эксплуатируемых магистральных газопроводов. // Автоматическая сварка.– 2000.– № 7.– 20с.
222. Галеев В. Б., Карпачев М. З., Храменко В. И. Магистральные нефтепродуктопроводы. – М.: Недра, 1986.–286с.
223. Харебов В.Г., Кузьмин А.Н. Совершенствование методики диагностики трубопроводов с применением метода акустической эмиссии "В Мире НК" №4 (декабрь 2009) 25с.
224. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Нічкало С.І., Вуйцик А.М. Система моніторингу магістральних трубопроводів на основі кремнійових тензоперетворювачів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: «Радіоелектроніка та телекомунікації».–2012.–№738.–С.61–65.
225. Anatoliy Druzhinin, Yuriy Khoverko, Ihor Ostrovskyi, Roman Koretskyi, Stepan Nichkalo Remote control measuring system based on strain sensors // Computational Problems of Electrical Engineering.– 2012.– Vol. 2, No. 1.– P.11–14.
226. .Жуковский Н.Е. Собрание сочинений. Том 2. Гидродинамика М. -Л.: ГИТТЛ, 1949.
227. Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Y., Kogut I., Nichkalo S., Koretskyy R. Strain and Temperature Sensors on the Basis of Si Wires // Proceedings of the XXXII International Conference ELNANO 2012, April 10–12, 2012, Kyiv, Ukraine. – Kyiv, 2012. – P. 35.

228. Druzhinin A., Ostrovskii I., Palewski T., Nichkalo S., Koretskyy R., Berezhanskii Ye. Si wires for strain sensor application // Modern Problems of Radio Engeneerimg, Telecomunications and Computer Science. Proceedings of the XI-th International Conference TCSET ’2012. February 21–24, 2012, Lviv-Slavske, Ukraine. – Lviv, 2012. – P. 478–479.
229. Патент № 161075 Бюл. № 6 від 09.03.1964 Г.М. Авакьянц, В.И. Мурыгин Полупроводниковый индуктивный элемент за заявкою №800741/26-9 від 30.10.1962.
230. Патент Ru № 2163045 Бюл. №11 від 10.02.2001 Иоффе В.М., Виноградов Е.Л. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ПРИБОР за заявкою № 96117056/28 від 23.08.1996.
231. Патент на корисну модель № 87528 Україна, МПК H01L 23/14. Напівпровідниковий індуктивний елемент / Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М.; Національний університет “Львівська політехніка” – № u 201310532; заявл. 30.08.2013, опублік. 10.02.2014, Бюл. № 3.– 3 с.
232. Байцар Р.І. Напівпровідникові мікросенсори [Текст]: Навчальний посібник з курсу “Технологія та конструювання засобів вимірювання” / Р.І. Байцар, С.С. Варшава – Львів: ЛвЦНТЕІ, 2001.– 288 с.
233. Резистивный сенсор температуры ПС-05 td-termo.ru: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту:http://www.td-termo.ru/dev.php?d=4162
234. КОМПЭЛ. Датчики темпеаруры: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.compel.ru/catalog/sensors/temperature/
235. Analog Devices. Analog Temperature Sensors: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.analog.com/en/temperature-sensing-and-thermal-managementH/analog-temperature-sensors/products/index.html
236. Полупроводниковые датчики температуры: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.sensorica.ru/d2-2b.shtml

237. Lake Shore Cryotronics, Inc: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.lakeshore.com/products/cryogenic-temperature-sensors/silicon-diodes/dt-400/Pages/Overview.aspx
238. Microelectromechanical System Design Based on Si Nanowires / A. Klimovskaya, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo // Proc. of the Xth Int. Conf. “The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics”, February 28–29, 2009, Svalyava, Ukraine. – 2009. – P. 504–505.
239. Викулина Л.Ф. Физика сенсоров температуры и магнитного поля [текст]: Под ред. И.М. Викулина / Л.Ф. Викулина, М.А. Глауберман.— Одесса: Маяк, 2000. – 244 с.
240. NXP Semiconductors: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу до сайту: http://www.nxp.com/documents/data_sheet/KMZ41.pdf
241. Система моніторингу температури та магнітного поля на основі нитчастих кристалів SiGe / А.О. Дружинін, Ю.М. Ховерко, І.П. Островський, А.М. Вуйцик, Р.М. Корецький, С.І. Нічкало // Матеріали І-ї Всеукр. наук.-практ. конф. «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки» 13–15 жовтня, Чернівці, Україна. – 2011. – С. 201–203.
242. Green M.A., Keevers M.J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K // Prog. Photovoltaics. – 1995. – Vol. 3. – P. 189–192.
243. Green M.A., Wenham S.R. Novel parallel multijunction solar cell // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – P. 2907–2909.
244. Kayes B.M., Atwater H.A., Lewis N.S. Comparison of the device physics principles of planar and radial *p-n* junction nanorod solar cells // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 114302–114312.
245. Kayes B.M., Filler M.A., Putnam M.C., Kelzenberg M.D., Lewis N.S., Atwater H.A. Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1 cm^2) with Au and Cu catalysts // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. –

103110 – 103112.

246. Allen J.E., Hemesath E.R., Perea D.E., et al. High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires // Nat. Nanotechnol. – 2008. – Vol. 3. – P. 168–173.
247. Lewis N.S. Toward Cost-Effective Solar Energy Use // Science. – 2007. – Vol. 315. – P. 798–801.
248. Buonassisi T., Istratov A.A., Marcus M.A., Lai B., Cai Z.H., Heald S.M., Weber E.R. Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells // Nat. Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 676–679.
249. Hu L., Chen G. Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – P. 3249–3252.
250. Wysocki J.J., Rappaport P. Effect of Temperature on Photovoltaic Solar Energy Conversion // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31. – P. 571–578.
251. Peng K.Q., Xu Y., Wu Y., Yan Y.J., Lee S.T., Zhu J. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications // Small. – 2005. – Vol. 1. – P. 1062–1067.
252. Stelzner T. Silicon nanowire-based solar cells /, M. Pietsch, G. Andra [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – V. 19 (29). – P. 295203.
253. Tsakalakos L., Balch J., Fronheiser J., Korevaar B.A., Sulima O., Rand J. Silicon nanowire solae cells // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. – P. 233117–233119.
254. Tang, Y.B., Chen Z.H., Song H.S. et al. Vertically Aligned p-Type Single-Crystalline GaN Nanorod Arrays on n-Type Si for Heterojunction Photovoltaic Cells // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – P. 4191–4195.
255. Ertekin E., Greaney P.A., Chrzan D.C., Sands T.D. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 114325 – 114334.
256. Chuang L.C., Moewe M., Chase C., Kobayashi N.P. et al. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 043115 – 043117.

257. Tian B.Z., Zheng X.L., Kempa T.J., Fang Y., Yu N.F., Yu G.H., Huang J.L., Lieber C.M. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources // Nature. – 2007. – Vol. 449. – P. 885–890.
258. Garnett E.C., Yang P.D. Silicon Nanowire Radial p-n Junction Solar Cells // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 9224–9225.
259. Використання наноструктур кремнію в фотоелектричних перетворювачах / А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Вісник Черкаського Національного університету ім. Б. Хмельницького. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С.51–54.
260. Патент № 66137 Україна, МПК H01L 31/05 Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури / А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський, С.І. Нічкало, Ю.М. Ховерко; заявник і власник патенту Національний університет „Львівська політехніка”. – № u201106810; заявл. 30.05.2011, опубл. 26.12.2011, Бюл. № 24, 2011р.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аммер С.А., Постников В.С. Нитевидные кристаллы [Текст]: учебное пособие / С.А. Аммер, В.С. Постников. – Воронеж: Воронежский политехнический институт, 1974. – 284с.
2. Greytak A.B. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors / A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.M. Lieber //Applied Physic Letters. – 2004. – V. 84 (21). – P. 4176–4178.
3. Дружинин А.А. Миниатюрные сенсоры температуры на основе нитевидных кристаллов Si-Ge [Текст] / А.А. Дружинин, И.П. Островский, Н.С. Лях // Термоэлектричество. – 2003. – №2.– С. 58–63.
4. Дружинін А.О., Островський І.П., Лях Н.С., Матвієнко С.М. Термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів твердих розчинів Si-Ge. // IV Міжн. шк.-конф. “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”, Україна, Дрогобич, 24-27 червня 2003 р. Тези доповідей. – Дрогобич: НВЦ “Каменяр”. – 2003. – С.146.
5. The wireless hardware-software system of strain measurement / R.M. Koretskii, S.I. Nichkalo, Ye.I. Berezhanskii, Iu.R. Kogut // Proceedings of the XIth International young scientists’ conference on applied physics, June 15–18, Kyiv. – 2011. – P. 205–206.
6. Низкоразмерные кристаллы кремния для фотоэлектрических преобразователей / А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.Н. Ховерко, С.И. Ничкало, Е.И. Бережанский // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – № 5. – С. 11–13.
7. Si, Ge and SiGe wires for sensor application / A.A. Druzhinin, Yu.M. Khoverko, I.P. Ostrovskii, S.I. Nichkalo, A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, I. Stich // Proceedings of the 7th Int. conf. on “Microelectronics and computer science”, September 22–24, Chisinau, Moldova. – 2011. – P. 59–62.
8. Wagner R.S. Vapor-liquid- solid mechanism of single crystal growth [Текст] / R.S. Wagner, W.C. Ellis // Appl. Phys. Lett.– 1964.– V.4, №5.– P. 89–90.

9. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара [Текст] / Е.И Гиваргизов.– М.: Наука, 1977.– 304с.
10. Synthesis of thin Si whiskers (nanowires) using $SiCl_4$ / Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan [et al.] // J. Crystal Growth. – 2001. – V. 226. – P. 185–191.
11. Дубровский В.Г. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения / В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 12. – С. 1585–1628.
12. Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy / N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2006. – V. 290. – P. 6–10.
13. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs Nanowires / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin [et al.] // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – P. 205316–205322.
14. Zhang Y.F., Tang Y.H., Wang N., Yu D.P., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature // Appl. Phys. Lett.– 1998.– V.72.– P.15.
15. Deng C., Sigmon T. W., Wu J. C., Wybourne M. N., Rack J. Formation and characterization of ultrasmall dimension GeSi wire structure by using pulsed laser-induced epitaxy// Appl. Phys. Lett. –1996. – V. 68 (26).– P. 3734–3736.
16. Chang J.B., Liu J.Z., Yan P.X., Bai L.F., Yan Z.J., Yuan X.M., Yang Q. Ultrafast growth of single-crystalline Si nanowires // Materials Letters.– 2006. – V. 60.– P. 2125–2128.
17. Erts D., Polyakov B., Saks E., Olin H., Ryen L.. Ziegler K. and Holmes J.D. Semiconducting Nanowires: Properties and Architectures // Solid State Phenomena.– 2004.–V. 99–100. – P. 109–116.
18. Ge S., Jiang K., Fan S. Silicon nanowires structure and method for masking them // USA Patent, US 2007/0235841 Al.
19. Щетинин А.А., Козенков О.Д., Гиляровский А.В., Попова Е.Е // Изв АН СССР. Георг. Матер.– 1989.– Т.25, No. 8. – С.1237.

20. Imaging, Structural and Chemical Analysis of Silicon Nanowires [Текст] / R. J. Barsotti Jr., John E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, C. K. W. Adu, P. C. Eklund // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.–2003.–V.737.– P. F6.8.1–F6.8.5.
21. Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M. C., and Ross F. M. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires// Physical review letters. – 2006. – V. 96. – P. 096105.
22. Miller W., Succi S. Lattice gas modeling of nanowhisker growth // Physical review (E). – 2007. – V. 76. – P. 031601.
23. Alivisatos A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science. – 1996. – V. 271. – P. 933–937.
24. Mingo N. Thermoelectric figure of merit of II–VI semiconductor nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 5986–5988.
25. Mingo N. Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 2652–2654.
26. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 10493–10496.
27. Lin Y.M., Rabin O., Cronin S.B., Ying, J.Y., Dresselhaus M.S. Semimetal–semiconductor transition in $Bi_{1-x}Sb_x$ alloy nanowires and their thermoelectric properties // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 2403–2405.
28. Ohta H., Kim S., Mune Y., Mizoguchi T. et al. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in $SrTiO_3$ // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 129–134.
29. Boukai A., Xu K., Heath J.R. Size-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires // Adv. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 864–869.
30. Grozav A.D., Condrea E.J. Positive thermopower of single bismuth nanowires // Phys. Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 6507–6518.
31. Heremans J.P., Thrush C.M., Morelli D.T., Wu M.C. Thermoelectric Power

of Bismuth Nanocomposites // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88. – P. 216801–216804.

32. Zhou J.H., Jin C.G., Seol J.H., Li X.G., Shi L. Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 133109–133111.
33. Liufu S.C., Chen L.D., Yao Q., Wang C.F. Assembly of one-dimensional nanorods into Bi_2S_3 films with enhanced thermoelectric transport properties // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 112106–112108.
34. Qiu X.F., Austin L.N., Muscarella P.A., Dyck J.S., Burda C. Nanostructured Bi_2Se_3 Films and Their Thermoelectric Transport Properties // Angew. Chem., Int. Ed. – 2006. – Vol. 45. – P. 5656–5659.
35. Tai G., Zhou B., Guo W.L.J. Structural Characterization and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-Crystalline Lead Telluride Nanowires // Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – P. 11314–11318.
36. Tai G.A., Guo W.L., Zhang Z.H. Hydrothermal Synthesis and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-Crystalline Pearl-Necklace-Shaped PbTe Nanowires // Cryst. Growth & Des. – 2008. – Vol. 8. – P. 2906–2911.
37. Zhang G.Q., Wang W., Li X.G. Enhanced Thermoelectric Properties of Core/Shell Heterostructure Nanowire Composites // Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 3654–3656.
38. Yan Q.Y., Chen H., Zhou W.W., Hng H.H., Boey F.Y.C., Ma J. A Simple Chemical Approach for PbTe Nanowires with Enhanced Thermoelectric // Properties Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 6298–6300.
39. Zhou F., Szczech J., Pettes M.T., Moore A.L., Jin S., Shi L. Determination of Transport Properties in Chromium Disilicide Nanowires via Combined Thermoelectric and Structural Characterizations // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – P. 1649–1654.
40. Seol J.H., Moore A.L., Saha S.K., Zhou F., Shi L., Ye Q.L. et al. Measurement and analysis of thermopower and electrical conductivity of an indium antimonide nanowire from a vapor-liquid-solid method // J. Appl.

Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 023706–023711.

41. Zhou F., Seol J.H., Moore A.L., Shi L., Ye Q.L., Scheffler R. One-dimensional electron transport and thermopower in an individual InSb nanowire // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 9651–9658.
42. Kantser V.G., Bejenari I.M., Meglei D.F. Radial electric field effect on thermoelectric transport properties of Bi_2Te_3 cylindrical nanowire coaxial structure // Mater. Sci. Eng., C. – 2006. – Vol. 26. – P. 1175–1179.
43. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М.: Мир, 1964.– 189 с.
44. Разработка методов получения материалов, обладающих необходимыми механическими характеристиками, – нитевидных полупроводниковых кристаллов и создание на их основе датчиков механических величин: Отчет о НИР (заключ.) / Львов. орд. Ленина политех. ин-т им. Ленинского комсомола. – № 1.3.2.5(4).– Львов, 1980. – 282 с.
45. Voronin V.A. Morphology and structure especialities of semiconductor whiskers grown by CVD-method / V.A. Voronin, I.I. Maryamova, A.S. Ostrovskaya // Crystal Properties & Preparation. – 1991. – V. 36–38. – P. 340–348.
46. Исследование морфологи и магнитных свойств нитевидных кристаллов кремния [Текст] / И.П. Островский, Я.С. Гий, В.М. Цмоць, Ю.В. Павловский // Кристаллография. – 2004.– Т.49, №2.– С. 258–262.
47. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P. Investigation of Si-Ge whiskers growth by CVD // Phys. Stat. Sol. (C). – 2004. – Vol. 1, No.2. – P. 333–336.
48. Лях-Кагуй Н.С. Низькотемпературні характеристики ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ і їх застосування для створення елементної бази сенсорів температури та деформації.- Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка.- НУ «Львівська політехніка». Львів, 2004.
49. Аббасов Ш., Бекеша С.Н., Климовская А.И., Байцар Р.И., Островский И.П. Формы роста нитевидных кристаллов Si n-типа // Докл. АН Азейбарджана, 1992, Т.36, № 1-2. – С.41–44.

50. Даринский Б.М. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметров / Б.М. Даринский, О.Д. Козенков, А.А. Щетинин // Физика. – 1986. – Т. 18, №2. – С. 86.
51. Дружинін А.О. Вирощування ниткоподібних кристалів Si-Ge<Zn> в закритій бромідній системі / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко // Вісник НУ “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2004. – № 513. – С. 59-63.
52. Климовская А.И. Рентгенометрическое исследование субмикронных нитевидных кристаллов кремния n-типа [Текст] / А.И. Климовская, И.П. Островский, Р.И. Байцар // Изв. АН России. – 1993. –Т. 57, №11. – С. 210.
53. Gule E.G. Visible light emission from free-standing filament crystals of silicon / E.G. Gule, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya [et al.] // Phys. Stat. Solid. A. – 1997. – V. 161 (2). – P. 565–570.
54. Бекеша С.Н. Климовская А.И., Островский И.П. Исследование морфологии и электрофизических свойств нитевидных кристаллов Si n-типа // Межвуз. сб. науч. труд. “Физика и технология материалов электронной техники”, 1992, Воронеж. – С.197–200.
55. Voronin V.A., Baitsar R.I., Krasnogenov E.P., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S., Klimovskaya A.I. The investigation of n-Si whisker growth //Abstract of conf on electron materials, 1992, Novosibirsk. – P.90-91.
56. Hampden-Smith M.J. Chemical Vapour Deposition of Metals. Part 1. An Overview of CVD Processes / M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas // Journal Chemical Vapour Deposition. – 1995. – № 1. – P. 8–23.
57. Growth of Si wires array by CVD method / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovski, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo // E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg (France), June 8–12, 2009: Book of Abstracts. Symposium: I Advanced Silicon materials research for electronic and photovoltaic applications. – 2009. – P. 155.
58. Peculiarities of Si nanowires growth / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M.

Khoverko, S.I. Nichkalo // Materials of International Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-2)”, September 27–30, 2009, Uzhgorod, Ukraine. – 2009. – P. 58.

59. Вирощування нано- та мікродротин кремнію методом CVD та можливість їх сенсорних застосувань / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Наук.-техн. збірн. „Электроника и связь”. – 2009. – № 2–3. – С. 56–60.
60. Вирощування нанорозмірних кристалів Si методом газофазової епітаксії / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Вісник НУ „Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2009. – № 646. – С. 11–16.
61. Особливості створення нанорозмірних кристалів кремнію / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 777–780.
62. Получение нитевидных нанокристаллов Si и SiGe / А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.Н. Ховерко, С.И. Ничкало // Зб. наук. праць „Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. – 2011. – Т. 9. – С. 925–931.
63. Патент на корисну модель № 63926 Україна, МПК H01L 21/00, C30B 29/00. Спосіб одержання масивів нанокристалів кремнію / Дружинін А.О., Островський І.П., Нічкало С.І., Ховерко Ю.М.; Національний університет “Львівська політехніка” – № u 2011 03520; заявл. 24.03.2011, опублік. 25.10.2011, Бюл. № 20/2011.– 3 с.
64. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin [et al.] // Phys. Rev. E. – 2006. – V. 73 (2). – P. 021603–021612.
65. Аналіз кінетики росту нановіскерів кремнію / А.О. Дружинін, С.І. Нічкало, Ю.Р. Когут, А.М. Вуйцик // Зб. наук. праць „Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. – 2011. – Т. 9. – С. 933–940.
66. Моделювання кінетики росту нанорозмірних кристалів кремнію / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Нові

технології. – 2010. – № 2 (28). – С. 75.

67. Використання кремнієвих нанодротів в сучасних фотоелектричних перетворювачах / С.І. Нічкало, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський // XIII наук.-техн. конф. Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки НУ „Львівська політехніка” з проблем електроніки, 13–15.04.2010, Львів: Тези доповідей. – 2010. – С. 49.
68. Використання наноструктур кремнію в фотоелектричних перетворювачах / А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Вісник Черкаського Національного університету ім. Б. Хмельницького. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С.51–54.
69. Investigation of Si and Si-Ge whisker growth [Текст]/ R. Baitsar, S.Varshava, I.P. Ostrovskii, A.S. Osrovskaya // Abstract of 5th Polish conf. on crystal growth. – 1998. – Naleshov, Poland.– P.0-05.
70. Self-organizing growth of silicon dot- and wire-like microcrystrals on isolated substrates [Текст]/ A.I. Klimovskaya, A.A. Efremov, A.V. Sarikov, S.A. Kostyukevich, I.P. Ostrovskii // Progress in SOI structures and Devices Operating at Extreme Conditions. F. Balestra et al. (eds.). – Kluwer Acad. Publishers.– Printed in the Netherlands. – 2002. – P. 233 – 237.
71. Влияние природы металла-растворителя на скорость роста нитевидных кристаллов крмения [Текст]/ В.А. Небольсин, А.А. Щетинин, А.А. Долгачев, В.В. Корнеева // Неорг. матер.– 2005. –Т.41, №12. – С.1425-1428.
72. Перенос кремния, легированного бором и фосфором, в закрытой бромидной системе [Текст]/ А.А.Щетинин, А.И.Дунаев, А.В.Гиляровский, А.А.Долгачев и др. // Получение и анализ чистых веществ. – Горький: ГГУ, 1987. – С. 29-33.
73. Baitsar R. Morphology and doping peculiarities of whiskers used as semiconductor microsensors [Текст] / S. Varshava, I. Ostrovskii // Abstract of Int. conf on advanced materials. – 2000 –Strasbourg, France. – D1-P.18.

74. Modeling of semiconductor whisker growth [Текст]/ R. Baitsar, S.Varshava, I.P. Ostrovskii, A.S. Osrovskaya // Abstract of Int.conf. on crystal growth. – 1998. – Jerusalem, Israel. – P.188.
75. Байцар Р.І. Особливості легування НК Si-Ge [Текст]/ Р.І.Байцар, С.С. Варшава, І.П. Островський // Тези міжн. школи-конф. з актуальних питань фізики напівпровідників. – 1999. – Дрогобич, Україна. – С.7
76. Варшава С.С. Дослідження процесу росту ниткоподібних кристалів PbTe [Текст]/ С.С. Варшава, І.П. Островський // Вісник ДУ "ЛП" "Електроніка". – 2000. –№397. –С. 11-15.
77. Investigation of growth and some properties of tellurium compound whiskers [Текст]/ S.S. Varshava, I.S. Virt, I.P. Ostrovskii, M.I. Bilyk // Proceedings SPIE. – 2001. – V.4355. – P. 271–277.
78. Virt I.S. Investigation of growth and some properties of tellurium compound whiskers [Текст]/ I.S. Virt, S.S. Varshava, I.P. Ostrovskii // Abstract of Int. conf. on material science and material properties of infrared optoelectronics. – 2000. – Kiev, Ukraine. – P.106.
79. Состав и электрофизические свойства твердого раствора $Hg_xCd_{1-x}S$ [Текст]/ С.С. Варшава, И.С. Вирт, И.П. Островский, А.А. Дружинин // Неорганические материалы.– 2002.– Т.38, №4.– С. 1–3.
80. Varshava S. Investigation of GaAs and GaPAs whisker growth [Текст]/ S. Varshava, I. Ostrovskii // Abstract of YI Polish conf. on crystal growth. – 2001. – P.113.
81. Paramagnetic centers in silicon nanowires grown by gas-transport reactions [Текст]/ B.D. Shanina, A.I. Klimovskaya, S.P. Kolesnik, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, I.P. Ostrovskii, I.V. Prokopenko // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 86.
82. Ostrovskii I.P. Investigation of GaPAs whisker growth [Текст]/ I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovkaya // Abstract of 11th Int. conf on ternary and multinary compounds. – 1997. – Salford, England.– P.258.

83. Моделювання технологічного процесу вирощування ниткоподібних кристалів InSb [Текст] / І.А. Большакова, Т.А. Московець, І.П. Островський, А.С. Островська // Тез.доп. УІ міжн.конф. з фізики і технології тонких плівок. –1997. – Ів.-Франківськ. – С. 136.
84. Modeling of InSb and InAs whiskers growth [Текст]/ I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya, A.I. Klimenko // Computational Material Science. – 1997. – V.569. – P.1-4.
85. Modeling of InSb and InAs whiskers growth [Текст]/ I.A. Bolshakova, T.A. Moskovets, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya, A.I. Klimenko // Abstract of Int. conf on advanced materials. – 1997. – Strasbourg, France. – P.42.
86. Кінетичні параметри кристалізації ниткоподібних кристалів InSb і InAs [Текст]/ І.А. Большакова, Т.А. Московець, І.П. Островський, А.С. Островська, А.І. Кліменко // Тези 2-ої міжн. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”. – 1997. – Львів. – С.39-40.
87. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications [Текст] / Y.N. Xia, P.D.Yang, Y.G. Sun, Y.Y. Wu, B. Mayers et al.// Adv. Mater.– 2003. – V.153.– P. 53–89.
88. Law Matt. Semiconductor nanowires and nanotubes [Текст]/ Matt Law, Joshua Goldberger, and Peidong Yang // Annu. Rev. Mater. Res.– 2004.– V.34? N.83–P.122.
89. Wang N. Growth of nanowires [Текст]/ N. Wang , Y. Cai, R.Q. Zhang // Materials Science and Engineering. – 2008.– R 60. – P. 1–51.
90. Lu Wei. Semiconductor nanowires [Текст]/ Wei Lu and Charles M Lieber // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39.– R387–R406.
91. Nanoporous wire-like superstructure of silicon and silicon/germanium solid solution [Текст]/ A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, S.V. Svechnikov, I.P. Ostrovskii, A.K. Gutakovsky, Yu.A. Nastaushev, A.L.Aseev // Mater.Sci and Engeneer. – 2002.– C19. – P. 205–208.
92. The structure, composition, and chemical state of the surface of wire-like nanocrystal grown by self-organization technology [Текст]/

A.I.Klimovskaya, I.V. Prokopenko, S.V. Svechnikov, T.G. Cherbina, A. Oberemok, I.P. Ostrovskii, O.V. Kurnosikov // J. Phys: Condens.Matter.– 2002.– V.14.– P. 1735–1743.

93. Klimovskaya A.I. Wire-like submicron crystal as a natural heterostructure [Текст]/ A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii // J. Phys: Condens.Matter.– 2001. – V.13. – P. 5923.
94. X-ray study of free-standing filament crystals of Ge_xSi_{1-x} solid solution [Текст]/ A.I. Klimovskaya, R.I. Baitsar, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya // J.Phys.: Condens. Matter. –1995. – N7. – P. 1229–1234.
95. Lattice parameter change in submicron Si wires [Текст]/ R.I.Baitsar, A.I.Klimovakaya, I.P.Ostrovkii, M.S.Fruginskii, Rudyj I.O. // Abstract of National Symp. on cryatlline microstructure. – Poznan, Poland. – 1997. – P.0r-07.
96. Structure of filament like silicon crystals [Текст] / A.I. Klimovskaya, E.O. Yanchuk, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya // Proceeding of Int.conf. on advanced semiconductor devices and microsystems. – Smolenice, Slowakia. – 1996. –P.34-37.
97. Lattice parameter change in submicron Si whiskers [Текст]/ A.I. Klimovakaya, I.P. Ostrovskii, M.S. Fruginskii, I.O. Rudyj, S. Fadeev // Thin Solid Films. – 1998. – V.319. – P.84-86.
98. Litovchenko V.G. Analysis of the fundamental characteristics of diamond-like crystals and low-dimensional structures [Текст]/ V.G. Litovchenko // Condensed Matter Physics. — 2004. — 7, N 1. — P. 167-177.
99. Optical properties of submicron free-standing silicon wires [Текст]/ E.G. Gule, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya, M.Ya.Valakh, I.P. Ostrovskii // Proceeding SPIE. – 1995. – V.2648.– P. 378–390.
100. New infrared luminescence band in silicon nanowires [Текст]/ O.O. Pikaruk, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya, I.P. Ostrovskii // Proceedings of SPIE. – 2004. – Vol. 5510. – P. 17-25.

101. Imaging, Structural and Chemical Analysis of Silicon Nanowires [Текст] / R. J. Barsotti, J. E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, K. W. Adu and P. C. Eklund // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003.–V. 737.– F6.8.1– F6.8.5.
102. Kurnosikov O.V. STM investigation of submicron silicon wires [Текст]/ O.V. Kurnosikov, A.I. Klimovskaya, I.P. Ostrovskii // HE-Seminar “STM-berated Spectroscopies of Semiconductor Interface”. – 1995. – Keln, Germany. – P. 148.
103. Карлсон М. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия [Текст]/ М. Карлсон // Л.: Машиностроение. – 1981. – 431с.
104. AES and SIMS study of magneto-optical information storage layer structure. [Текст]/ I. Biczo, V.K. Josepovits, R Pavlyak and J. Giber // Appl. Surf. Sci. – 1993. – V. 65/66. –P. 157.
105. Физика гидрогенизированного аморфного кремния [Текст]/Под ред. Дж. Джоунополоса и Дж. Люковски // М. Мир, 1988. –380 с.
106. Zhang R.Q. Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires [Текст]/ R.Q. Zhang, Y. Lifshitz, S.T. Lee // Adv. Mater.– 2003.– V.15, N.635. – P. 40.
107. Магнітні властивості ниткоподібних кристалів кремнію [Текст]/ С.С. Варшава, І.П. Островський, В.М. Цмоць, Ю.В. Павловський, Л.І. Паньків // Електроніка. – 2003. – No. 482. – С. 92-97.
108. Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si-Ge [Текст]/ В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, О.П. Литовченко, І.П. Островський, Ю.В. Павловський // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2005. – № 532. – С. 99-105.
109. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений [Текст]/ Г.С. Кринчик // Москва. – Наука. – 1985.
110. Клімовська А.І. Спектральні властивості субмікронних ниткоподібних кристалів Si n-типу [Текст]/ А.І. Клімовська, І.П. Островський // Тези наук. конф., присв. 40-річчю заснування фізичн. ф-ту ЛНУ ім. І.Франка. –1996. – С. 98.

111. Детектування неростових дислокацій у монокристалічному кремнії методом вимірювання магнітної сприйнятливості [Текст]/ М.М. Новиков, В.М. Цмоць, З.Ф. Івасів, Я.Л. Заєць, В.С. Штим // УФЖ. – 1996. – Т.41, No.11-12. – С. 1127.
112. Особливості магнітної сприйнятливості і намагніченості пластично деформованих монокристалів кремнію і германію [Текст]/ В. Цмоць, В. Штим, В. Янішевський, Ю. Павловський // Вісник НУ «ЛП» Електроніка.– 2000, – Т.423. – С. 92.
113. Sarachik M.P. Magnetic properties of boron-doped silicon [Текст] / M.P. Sarachik, D.R. He, W. Li, M. Levy // Phys. Rev. B.– 1985.– V.31, №3.– P.1469–1477.
114. Klimovskaya A.I. Influence of growth conditions on morphology, composition and electrical properties of n-Si wires [Текст] / A.I. Klimovskaya, I.P. Ostrovskii, A.S. Ostrovskaya // Phys. Stat.Sol.(a).– 1996.– V.153. – P.455.
115. Вдосконалення технології вирощування ниткоподібних кристалів кремнію та дослідження їх магнетизму [Текст]/ І.П. Островський, В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, Ю.В. Павловський та ін. // Нові технології №2(20).–2008.–С.113-118.
116. Прояв розмірного ефекту при вимірюванні магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів SiGe [Текст]/ В.М. Цмоць, Ю.В. Павловський, І.П. Островський, М.М. Лучкевич, В.П. Салань // ІІІ Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 272.
117. Вдосконалення технології вирощування ниткоподібних кристалів кремнію та дослідження її магнетизму [Текст]/ І.П. Островський, В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, Ю.В. Павловський та ін.// Тези доп. 3-ої міжн. наук.-практ. конф. МЕТІТ-3.– Кременчук.–2008.–С.144-145.
118. Магнітна сприйнятливість ниткоподібних кристалів $Si_{0,95}Ge_{0,05}$ [Текст]/ В.М. Цмоць, П.Г. Литовченко, Ю.В. Павловський, І.П. Островський,

О.П. Литовченко, І.С. Паньків, М.М. Лучкевич, В.П. Салань // УФЖ. – 2008. – Т.53, №1. – С.36–41.

119. Исследование и моделирование магнитной восприимчивости нитевидных кристаллов Si и $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ [Текст]/ В.М. Цмоць,¶, П.Г. Литовченко, Н.Т. Павловская, Ю.В. Павловский, И.П. Островский.// Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 5. – С.649.
120. Ferrari E. F. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys [Текст]/ E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel // Phys. Rev. (b). – 1997. – V. 56. – P. 6086.
121. Anisotropic superparamagnetism of monodispersive cobalt-platinum nanocrystals [Текст]/F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller and J. Kötzler // Phys. Rev. (b). – 2003. – V. 67. – P. 224416.
122. Магнітоопір легованих ниткоподібних кристалів Si-Ge [Текст]/ А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут, Й.К. Вархульська // ІІІ Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 66.
123. Дружинін А.О. Магнітна сприйнятливість та намагніченість ниткоподібних кристалів Si-Ge [Текст]/ А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: Електроніка. – 2007. – № 592. – С. 105-110.
124. Magnetoresistance and magnetic susceptibility of doped Si-Ge whiskers [Текст]/ A.A. Druzhinin, I.P.Ostrovskii, Iu.R.Kogut, J.K.Warchulska // Functional Materials. – 2007. – 14, No.4. –P.1–5.
125. Magnetic properties of Si whiskers [Текст]/ A.A. Druzhinin, I.P.Ostrovskii, Iu.R.Kogut, J.K.Warchulska// E-MRS 2008 Spring Meeting, Strasbourg. Scientific Programme and Book of Abstracts. Symposium : K Advanced Silicon materials research for electronic and photovoltaic applications. – P. 38-39.

126. Metal-Insulator Transition and Giant Negative Magnetoresistance in Amorphous Magnetic Rare Earth Silicon Alloys [Текст]/ F.Hellman, M.Q.Tran, A.E. Gebala et.al. // Phys.Rev.Letter. – 1996. – V.77. –P.4652.
127. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников [Текст] / Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос.– М.: Наука, 1979.– 416 с.
128. Дружинін А.О., Островський І.П., Когут Ю.Р. Ниткоподібні кристали кремнію, германію та їх твердих розчинів у сенсорній електроніці: Монографія.– Львів, В-во НУ «Львівська політехніка, 2010. – 200 с.
129. Павловський І.В. Низькотемпературні п’єзорезистивні характеристики ниткоподібних кристалів p-Si як чутливих елементів сенсорів механічних величин: дис. ... канд. техн. Наук – Львів: НУ "Львівська політехніка", 2007.– 143 с.
130. Вячеславов П.М. и др. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л. Машиностроение, 1970. с. 248
131. Eugen G. Leuze Verlag. Decorative und technische Anwendung. In: Krusenstjern A Edelmetall – Galvanotechnik, Saulgau/Wurrtemberg, 1970, Vol. D. 7928, p. 367.
132. Paunovic M., Fundamentals in Electrochemical Deposition, Wiley, New York, 1998.
133. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А. В: Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. с.899.
134. El-Giar E.M. et al. Localized electrochemical deposition of copper microstructures. In: J. Electrochem. Soc., 2000, vol. 147. p. 586.
135. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електропровідність та магнетоопір ниткоподібних кристалів кремнію // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2012. – № 734. – С. 91-97.
136. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. - М.: Радио и связь, 1990 – 264 с.
137. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer //

Nat. Mater. – 2008. – V. 7. – P. 105–114.

138. Магнетоопір ниткуватих кристалів Si-Ge з концентрацією домішки в околі концентраційного переходу метал-діелектрик за кріогенних температур / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут, С.І. Нічкало // Вісник НУ „Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2008. – № 619. – С. 127–134.
139. Strain-induced magnetoresistance of $Si_{1-x}Ge_x$ whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, N.S. Liakh-Kaguy, Iu.R. Kogut, S.I. Nichkalo // 8-th Int. Conf. on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials, May 17–22, 2010, Ivano-Frankivsk, Ukraine: Book of Abstracts. – 2010. – P. 67–68.
140. Hysteresis of magnetic susceptibility of Si nanowires / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, S.I. Nichkalo, R.M. Koretskii // Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting „Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”, 12–14.05.2011, Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P. 47.
141. Druzhinin A.O., Hortynska I., Maryamova I.J., Lavitska E.N. Investigation of free and strained germanium whiskers at cryogenic temperatures//Proc.SPIE.-2000.-Vol.4413.-P.143-147.
142. Фельдштейн А.Л., Явич Л.Р., Смирнов В.П.. Справочник по элементам волноводной техники. М.: Советское радио,1967.
143. Ran Shannon K’doah Gravity Probe B: Exploring Einstein's Universe with Gyroscopes. — NASA, 2004.
144. http://www.scribner.com/zview-for-windows.html
145. Honda M.. The Impedance Measurement Handbook. Yokogawa-Hewlett-Packard Ltd., 1989.
146. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. – Львів, В-во НУ “Львівська політехніка”, 2011. – 352 с.
147. Bisquert J., Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry/ Randriamahazaka H., Garsia-Belmonte G. // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 51. — P. 627−640.

148. Mora-Sero Ivan, Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias inanocomposite and Polycrystalline Solar Cells/ Bisquert Juan, Fabregat-Santiago Francisco, and Germa Garcia Belmonte // NANO LETTERS. —2006. — Vol. 6. —No. 4. – P. 640-650.
149. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електропровідність та магнетоопір ниткоподібних кристалів кремнію // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2013. – № 734. – С. 91-97.
150. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпедансна спектроскопія ниткоподібних кристалів Si в області переход метал-діелектрик // Міжнародна науково-технічна конференція „Радіотехнічні поля, сигнали, апарати та системи. Київ, 11–15 березня 2013 р.: матеріали конференції.— Київ, 2013.— С. 190–191.
151. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Khoverko Yu.N., Koretskyy R.N., Nichkalo S.I. Impedance of Si microwhiskers at metal-insulator transition // Materials of XIV International conference Physics and technology of thin films and nanosystems, 20–25 May, Ivano-Frankivsk.– 2013.– P.448.
152. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електричні характеристики ниткоподібних кристалів кремнію в околі переходу метал-напівпровідник // Програма та тези доповідей XVI відкритої науково-техн. конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська політехніка» з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, 2–4 квітня 2013 р., м. Львів. – С. 34.
153. Аверкиев Н.С., Частотная зависимость емкости в структурах на основе пористого кремния/ Капитонова Л.М., Лебедев А.А., Ременюк А.Д. // ФТТ. —1996. —Т. 30. —№ 12. —С. 2178- 2182.

154. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпеданс-спектроскопія ниткоподібних кристалів кремнію // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2012. – Т. 3 (9). – С. 50–55.
155. Ермаков А.П. Механические свойства нитевидных кристаллов кремния и германия при внешних воздействиях и методы их изучения: дис. на соискание наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 01.04.07 “Физика твердого тела” / Ермаков Александр Петрович; Воронежский государственный технический університет. —Воронеж. — 2000.
156. Smith C.S. Piezoresistance effect in germanium and silicon // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94, №. 1. – P. 42-49.
157. Druzhinin A.A., Maryamova I.I., Pavlovskyy I.V., Palewski T. Piezoresistive properties of boron-doped silicon whiskers at cryogenic temperatures // Functional Materials. – 2004. – Vol. 11, № 2. – P. 268-272.
158. Pavlovskyy I. The giant non-classic piezoresistance in silicon microcrystals at cryogenic temperatures for sensors application // VIII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne, Wroclaw, 27-30 czerwca 2004. Materialy konferencyjne. – 2004. – S. 618-620.
159. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
160. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, R. Koretskyy, Iu. Kogut Variable-range hopping conductance in Si whiskers // E-MRS 2013 Spring Meeting, 27–31 May, Strasbourg, France. Scientific Programme and Book of Abstracts. Symposium P: Functional nanowires: synthesis, characterization and applications.– 2013.– P.27.
161. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпеданс-спектроскопія ниткоподібних кристалів кремнію // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ–5): Тези доповідей. – Одеса: Астропринт, 2012. – С. 40.

162. Anatoliy Druzhinin, Igor Kogut, Yuriy Khoverko, Roman Koretskii Polysilicon on Insulator Structures for Sensor Application Operating at Low Temperatures // Proceedings of the VIIIth International Conference in MEMS Design, April 18–21, 2012, Polyana-Svalyava, Ukraine. – Polyana-Svalyava, 2012. – P. 102–104.
163. A.A. Druzhinin, I.T. Kogut, Y.N. Khoverko, R.N. Koretskii Properties of low-dimensional polysilicon in SOI structures for low temperature sensors // 2nd Ukrainian-French Seminar “Semiconductor-On-Insulator Materials, Devices and Circuits: Physics, Technology and Diagnostics”, 8–11 April, 2013, Kyiv, Ukraine. – 2013. – P.40–41.
164. Коноплева Р.Ф. Гальваномагнитные свойства неупорядочных полупроводников.- Ленинград: 1980.- 26 с. (Препр.// № 671, ФТИ)
165. Андреев А.Г., Егоров С.В., Забродский А.Г., Парфеньев Р.В. и др. Гистерезис магнитосопротивления нейтронно-легированного Ge в области прыжкового транспорта по состоянию кулоновской щели // ФТП. - 2000. - Т. 34,№7. - С. 796-802.
166. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г., Ларкин А.И.,Хмельницкий Д.Е. Об аномальном магнитосопротивлении в полупроводниках // ЖЭТФ. - 1983. - Т. 81,№2(8). -С. 769-783.
167. Kawabata A. Scaling theory of Anderson localization //Progr.Theor.Phys.Supplement.-1985.-№84.-P.16-46.
168. Трофимов И.Е., Денин А.И., Мурзин В.П.. Магнетосопротивление по D^- зоне. - М.: ФИАН, 1989. - 15 с.
169. Ионов А.Н., Шлимак И.С., Эфрос А.Л.. Отрицательное магнитосопротивление в области прыжковой проводимости моттовского типа // ФТТ. - 1975. - Т. 17, №11. - С . 2763-2765.
170. D. Cox A. Zawadowski, Adv. Phys. 47, 599 (1988).
171. L.Kouwebhoven L.Glazman, Physics Worls 253, 33 (2001).
172. K.Kikoin, M.N.Kiselev and Y.Avishai Dynamical Symmetries for Nanostructures Springer (2012).

173. J.-H.Chen et al., Nature Phys. **7**, 535 (2011).

174. Ионов А.Н. К вопросу о природе аномального магнетосопротивления в сильно легированном германие р типа // Письма ЖЄТФ.– Т 29, №1. – С. 76-79.

175. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, S.I. Nichkalo, R.M. Koretskii Hysteresis of magnetic susceptibility of Si nanowires Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”. – Uzhgorod, 12-14.05 2011.–P.47.

176. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Україна, Ужгород, 9-15 жовтня 2011.

177. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Кузишин Н.І. Магнітна сприйнятливість субмікронних никоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ // Матеріали І Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми прикладної фізики», 24–28 вересня, 2012 р., м. Севастополь. – 2012. – С. 49–50.

178. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si // Журнал фізичних досліджень. – 2012.–Т.16, № 3. – С. 3703–3706.

179. Andrzej Osak, Jacek Piwowarczyk Studies of the DC and AC hopping electrical conductivity in ferroelectric $Pb[(Fe_{1/3}Sb_{2/3})xTi_yZr_Z]0_3$/ Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Fundamental Sciences, p 75, 2011.

180. L. Pichon and R. Rogel Experimental validation of the exponential localized states distribution in the variable range hopping mechanism in disordered silicon films APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 072106 (2011).

181. С.В.Демишев, А.Д. Божко, В.В, Глушков, А.Г. Ляпин Скейлинг магнитосопротивления углеродных наноматериалов в области прыжковой проводимости мотовского типа ФТТ, 2008,Т50,№7.

182. Hirotaka Iwano,Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda Hopping conduction and localized states in p-Si wires formed by focused ion beam implantations J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2551 (1998).
183. Hill R.M. Jonscher A.K., DC and AC Conductivity in Hopping Electronic Systems, J. of Non-cryst. Solids, 32, 1979, 53-69.
184. Li D. Y.; Wu Y. Y.; Kim P.; Shi L.; Yang P. D.; Majumdar A. Thermal conductivity of individual silicon nanowires // Appl. Phys. Lett.– 2003. – V 83. – P. 2934.
185. Asheghi M.; Leung Y. K.; Wong S. S.; Goodson K. E. Phonon-boundary scattering in thin silicon layers // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 71. – P. 1798.
186. Ju Y. S.; Goodson K. E. Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V.74. – P. 3005.
187. Zhong Z. H., Fang Y., Lu W., Lieber C. M. Coherent Single Charge Transport in Molecular-Scale Silicon Nanowires // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5. – P. 1143–1146.
188. Shi L., Li D. Y., Yu C.H., Jang W.Y., Kim D.Y., Yao Z., Kim P., Majumdar A. Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device // J. Heat Transfer. – 2003. – Vol. 125. – P.881–888.
189. Chen R., Hochbaum A.I., Murphy P., Moore J., Yang P.D., Majumdar A. Thermal Conductance Of Thin Silicon Nanowires // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 105501.
190. Peng K.Q., Yan Y.J., Gao S.P., Zhu J. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry // Adv. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 1164–1167.
191. Hochbaum A.I., Chen R.K., Delgado R.D., Liang W.J., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. D. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires // Nature. – 2008. – Vol. 451. – P. 163–167.
192. Moore A.L., Saha S.K., Prasher R.S., Shi L. Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires // Appl. Phys. Lett. –

2008. – Vol. 93. – P. 083112–083114.

193. Zou J., Balandin A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 2932–2938.

194. Peng K.Q., Zhu J. Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays // Journal of electroanalytical chemistry. – 2003. – Vol. 558. – P. 35–39.

195. Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O. Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals // Phys. Rev. B. – 1992. Vol. 46. – 6131–6140.

196. Когут Ю.Р. Термоелектричні та магнетні характеристики ниткуватих кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ та створення на їх основі сенсорів теплових величин.– Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердо тільна електроніка.–НУ «Львівська політехніка», 2009.– 179 с.

197. Cahill D.G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method / D.G. Cahill // Rev. Sci. Instrum. – 1990. – V. 61 (2). –P. 802–808.

198. Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3-ω method / T.Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87 (1). – P. 013108–013110.

199. Lu L. 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements / L. Lu, W. Yi, D. L. Zhang // Rev. Sci. Instrum. – 2001. – V. 72 (7). – P. 2996–2303.

200. Тонкоплівкові термоелектричні модулі на основі вузькощілинних напівпровідників V_2VI_3 / І.В. Курило, І.Є. Лопатинський, І.О. Рудий, М.С. Фружинський, І.С. Вірт, Т.П. Шкумбатюк // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Електроніка.–2009.– № 646.– С.17–23.

201. Si and Si-Ge wires for thermoelectrics / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut, S. Nichkalo, T. Shkumbatyuk // Physica Status Solidi (C). – 2011. – V. 8, № 3.

202. Stohr H. Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I. Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium / H. Stohr and W. Klemm // Z.

Anorg. Allgem. Chem. – 1939. – V. 241 (4). – P. 305–323.

203. Glassbrennerand C.J. Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point / C.J. Glassbrennerand and G.A. Slack // Phys. Rev. – 1964. – V. 134 (4A). – P. A1058–A1069.

204. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma [et al.] // Science. – 2008. – V. 320. – P. 634–638.

205. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys / G. Joshi, H. Lee, Y.C. Lan [et al.] // Nano Lett. – 2008. – V. 8 (12). – P. 4670–4674.

206. Спосіб визначення коефіцієнта термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів [Текст]/ А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко // Деклараційний патент на корисну модель № 3531 від 15.11.2004 за заявкою № 2004042607 від 06.04.2004. Бюл. № 11 від 15.11.2004.

207. H. Böttner. Thermoelectric Micro Devices: Current State, Recent Developments and Future Aspects for Technological Progress and Applications: [Електрон. ресурс].- Режим доступу до сайту: http://www.micropelt.com/down/ict02_haboe.pdf. (2002).

208. Druzhinin A. Thermoelectric properties of Si–Ge whiskers / A. Druzhinin, I. Ostrovskii and Iu. Kogut // Mater. Sci. Semic. Proc. – 2006. – V. 9 (4–5). – 853–857.

209. Growth of Si-based nanowires for alternative energy sources / A.A. Druzhinin, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo, Iu.R. Kogut // E-MRS 2010 Fall Meeting, Warsaw (Poland), September 13–17, 2010: Scientific Programme and Book of Abstracts. Symp.E: Nanoscaled Si, Ge based materials. – 2010. – P.40.

210. One-dimensional silicon-based crystals for thermoelectrics / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut, S. Nichkalo // Proceedings of the International Conference TCSET ’2010, February 23–27, 2010, Lviv-Slavske, Ukraine. – 2010. – P. 327-328.

211. Budzhak Ya.S. Theoretical and experimental base of Seebeck elements design by use of semiconductor whiskers [Текст] / Ya.S. Budzhak, S.S. Varshava, I.P. Ostrovskii // 8th Int.Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science: Proceedings.– Berlin (Germany).– 2001.– P.121–126.

212. Иванов Ю.В. Вклад неравновесных оптических фононов в эффекты Пельтье и Зеебека в полярных полупроводниках / Ю.В. Иванов, В.К. Зайцев, М.И. Федоров // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, №7. – С. 1209–1215.

213. Патент № 3531 Україна, Спосіб визначення коефіцієнта термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко; заявник і власник патенту Національний університет „Львівська політехніка”. – № 2004042607; заявл. 06.04.2004; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

214. Seebeck’s effect in p-SiGe whisker samples / A.P. Dolgolenko, A.A. Druzhinin, A.Ya. Karpenko, S.I. Nichkalo, I.P. Ostrovsky, P.G. Litovchenko, A.P. Litovchenko // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2011. – V. 14 (4). – P. 456–460.

215. Morin F.J. Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron / F.J. Morin and J.P. Maita // Phys. Rev. – 1954. – V. 96 (1). – P. 28–35.

216. Поведінка електропровідності ниткоподібних кристалів Si-Ge в полях ефективного зовнішнього впливу [Текст] / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях-Кагуй, Ю.Р. Когут // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 13-17.

217. Druzhinin A.O. Thermoelectric Properties of $Si_{1-x}Ge_x$ Whiskers / A.O. Druzhinin, I.P. Ostrovsky, Yu.R. Kohut // J. Thermoelectricity. – 2007. – No.3. – P. 86–90.

218. Закордонец В.С. Термоэлектрическая добротность монополярных полупроводников ограниченных размеров / Закордонец В.С., Логвинов Г.Н. // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, №3. – С. 323–325.

219. Исследование анизотропии эффекта увлечения электронов фононами в n-германии [Текст] / П.И. Баранский, И.С. Буда, А.Г. Самойлович та ін. // ФТП. – 1974. – Т. 8, №11. – С. 2159–2163.
220. Гриб В.В. Диагностика технического состояния и прогнозирование остаточного ресурса магистральных нефтегазопродуктопроводов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 50 с.
221. Патон Б.Е., Семенов С.Е., Рыбаков А.А.. О старении и оценке состояния металла эксплуатируемых магистральных газопроводов. // Автоматическая сварка.– 2000.– № 7.– 20с.
222. Галеев В. Б., Карпачев М. З., Храменко В. И. Магистральные нефтепродуктопроводы. – М.: Недра, 1986.–286с.
223. Харебов В.Г., Кузьмин А.Н. Совершенствование методики диагностики трубопроводов с применением метода акустической эмиссии "В Мире НК" №4 (декабрь 2009) 25с.
224. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Нічкало С.І., Вуйцик А.М. Система моніторингу магістральних трубопроводів на основі кремнійових тензоперетворювачів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: «Радіоелектроніка та телекомунікації».–2012.–№738.–С.61–65.
225. Anatoliy Druzhinin, Yuriy Khoverko, Ihor Ostrovskyi, Roman Koretskyi, Stepan Nichkalo Remote control measuring system based on strain sensors // Computational Problems of Electrical Engineering.– 2012.– Vol. 2, No. 1.– P.11–14.
226. .Жуковский Н.Е. Собрание сочинений. Том 2. Гидродинамика М. -Л.: ГИТТЛ, 1949.
227. Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Y., Kogut I., Nichkalo S., Koretskyy R. Strain and Temperature Sensors on the Basis of Si Wires // Proceedings of the XXXII International Conference ELNANO 2012, April 10–12, 2012, Kyiv, Ukraine. – Kyiv, 2012. – P. 35.

228. Druzhinin A., Ostrovskii I., Palewski T., Nichkalo S., Koretskyy R., Berezhanskii Ye. Si wires for strain sensor application // Modern Problems of Radio Engeneerimg, Telecomunications and Computer Science. Proceedings of the XI-th International Conference TCSET ’2012. February 21–24, 2012, Lviv-Slavske, Ukraine. – Lviv, 2012. – P. 478–479.
229. Патент № 161075 Бюл. № 6 від 09.03.1964 Г.М. Авакьянц, В.И. Мурыгин Полупроводниковый индуктивный элемент за заявкою №800741/26-9 від 30.10.1962.
230. Патент Ru № 2163045 Бюл. №11 від 10.02.2001 Иоффе В.М., Виноградов Е.Л. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ПРИБОР за заявкою № 96117056/28 від 23.08.1996.
231. Патент на корисну модель № 87528 Україна, МПК H01L 23/14. Напівпровідниковий індуктивний елемент / Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М.; Національний університет “Львівська політехніка” – № u 201310532; заявл. 30.08.2013, опублік. 10.02.2014, Бюл. № 3.– 3 с.
232. Байцар Р.І. Напівпровідникові мікросенсори [Текст]: Навчальний посібник з курсу “Технологія та конструювання засобів вимірювання” / Р.І. Байцар, С.С. Варшава – Львів: ЛвЦНТЕІ, 2001.– 288 с.
233. Резистивный сенсор температуры ПС-05 td-termo.ru: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту:http://www.td-termo.ru/dev.php?d=4162
234. КОМПЭЛ. Датчики темпеаруры: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.compel.ru/catalog/sensors/temperature/
235. Analog Devices. Analog Temperature Sensors: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.analog.com/en/temperature-sensing-and-thermal-managementH/analog-temperature-sensors/products/index.html
236. Полупроводниковые датчики температуры: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.sensorica.ru/d2-2b.shtml

237. Lake Shore Cryotronics, Inc: [Електрон. ресурс].– Режим доступу до сайту: http://www.lakeshore.com/products/cryogenic-temperature-sensors/silicon-diodes/dt-400/Pages/Overview.aspx
238. Microelectromechanical System Design Based on Si Nanowires / A. Klimovskaya, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo // Proc. of the Xth Int. Conf. “The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics”, February 28–29, 2009, Svalyava, Ukraine. – 2009. – P. 504–505.
239. Викулина Л.Ф. Физика сенсоров температуры и магнитного поля [текст]: Под ред. И.М. Викулина / Л.Ф. Викулина, М.А. Глауберман.— Одесса: Маяк, 2000. – 244 с.
240. NXP Semiconductors: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу до сайту: http://www.nxp.com/documents/data_sheet/KMZ41.pdf
241. Система моніторингу температури та магнітного поля на основі нитчастих кристалів SiGe / А.О. Дружинін, Ю.М. Ховерко, І.П. Островський, А.М. Вуйцик, Р.М. Корецький, С.І. Нічкало // Матеріали І-ї Всеукр. наук.-практ. конф. «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки» 13–15 жовтня, Чернівці, Україна. – 2011. – С. 201–203.
242. Green M.A., Keevers M.J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K // Prog. Photovoltaics. – 1995. – Vol. 3. – P. 189–192.
243. Green M.A., Wenham S.R. Novel parallel multijunction solar cell // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – P. 2907–2909.
244. Kayes B.M., Atwater H.A., Lewis N.S. Comparison of the device physics principles of planar and radial *p-n* junction nanorod solar cells // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 114302–114312.
245. Kayes B.M., Filler M.A., Putnam M.C., Kelzenberg M.D., Lewis N.S., Atwater H.A. Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1 cm^2) with Au and Cu catalysts // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. –

103110 – 103112.

246. Allen J.E., Hemesath E.R., Perea D.E., et al. High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires // Nat. Nanotechnol. – 2008. – Vol. 3. – P. 168–173.
247. Lewis N.S. Toward Cost-Effective Solar Energy Use // Science. – 2007. – Vol. 315. – P. 798–801.
248. Buonassisi T., Istratov A.A., Marcus M.A., Lai B., Cai Z.H., Heald S.M., Weber E.R. Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells // Nat. Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 676–679.
249. Hu L., Chen G. Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – P. 3249–3252.
250. Wysocki J.J., Rappaport P. Effect of Temperature on Photovoltaic Solar Energy Conversion // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31. – P. 571–578.
251. Peng K.Q., Xu Y., Wu Y., Yan Y.J., Lee S.T., Zhu J. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications // Small. – 2005. – Vol. 1. – P. 1062–1067.
252. Stelzner T. Silicon nanowire-based solar cells /, M. Pietsch, G. Andra [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – V. 19 (29). – P. 295203.
253. Tsakalakos L., Balch J., Fronheiser J., Korevaar B.A., Sulima O., Rand J. Silicon nanowire solae cells // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. – P. 233117–233119.
254. Tang, Y.B., Chen Z.H., Song H.S. et al. Vertically Aligned p-Type Single-Crystalline GaN Nanorod Arrays on n-Type Si for Heterojunction Photovoltaic Cells // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – P. 4191–4195.
255. Ertekin E., Greaney P.A., Chrzan D.C., Sands T.D. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 114325 – 114334.
256. Chuang L.C., Moewe M., Chase C., Kobayashi N.P. et al. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 043115 – 043117.

257. Tian B.Z., Zheng X.L., Kempa T.J., Fang Y., Yu N.F., Yu G.H., Huang J.L., Lieber C.M. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources // Nature. – 2007. – Vol. 449. – P. 885–890.
258. Garnett E.C., Yang P.D. Silicon Nanowire Radial p-n Junction Solar Cells // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 9224–9225.
259. Використання наноструктур кремнію в фотоелектричних перетворювачах / А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало // Вісник Черкаського Національного університету ім. Б. Хмельницького. Серія «Хімічні науки». – 2010. – Вип. 175. – С.51–54.
260. Патент № 66137 Україна, МПК H01L 31/05 Спосіб одержання поверхневої функціональної нанотекстури / А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, І.П. Островський, С.І. Нічкало, Ю.М. Ховерко; заявник і власник патенту Національний університет „Львівська політехніка”. – № u201106810; заявл. 30.05.2011, опубл. 26.12.2011, Бюл. № 24, 2011р.

НАУКОВО-ПОПУЛЯРНЕ ВИДАННЯ

А.О. Дружинін,
І.П. Островський,
Ю.М. Ховерко,
С.І. Нічкало

НИТКОПОДІБНІ КРИСТАЛИ КРЕМНІЮ І ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КРЕМНІЙ-ГЕРМАНІЙ В МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІЦІ

Монографія

Підписано до друку 20.10.2016.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Умов. друк. арк. 15,35. Обл.-вид. арк. 12,01.
Тираж 300 прим.
Замовлення № 20/10

Видавець – ТзОВ “Тріада плюс”
79016, м. Львів, вул. Митр. Ангеловича, 28
тел. (032) 243-17-49, e-mail: triadaplus@hotmail.com

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК № 2712 від 07.12.2006 р.